

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ  
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

**Λειτουργία ηλεκτροδίων υψηλής τάσης  
συνεχούς ρεύματος (sea electrodes) και  
επίδρασή της σε μεταλλικές κατασκευές  
και στο περιβάλλον**

Ιωάννα Κυργιαλάνη  
Επιβλέπων καθηγητής: Αντώνης Καραντώνης

Σεπτέμβριος 2019



# Περιεχόμενα

Κατάλογος συμβόλων	iii
Πρόλογος	vii
Περίληψη	1
Abstract	3
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>5</b>
1.1 Συστήματα HVDC	5
1.2 Θαλάσσια Ηλεκτρόδια	8
1.3 High Silicon Cast Iron (HSCI)	11
1.4 Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις	12
1.4.1 Ηλεκτρόλυση του νερού	13
1.4.2 Προϊόντα ηλεκτρόλυσης	14
1.4.3 Αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο και τον κύριο όγκο του διαλύματος	14
1.5 Δευτεροταγής Κατανομή Ρεύματος	16
1.5.1 Μοντελοποίηση δευτεροταγούς κατανομής	17
1.5.2 Κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων	17
1.5.3 Επίλυση του νόμου του Ohm στον ηλεκτρολύτη σε ημικυκλική γεωμετρία	19
1.6 Τριτοταγής Κατανομή Ρεύματος	20
1.6.1 Μοντελοποίηση τριτοταγούς κατανομής	20
1.6.2 Κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων	21
<b>2 Προσέγγιση ρεαλιστικής γεωμετρίας</b>	<b>23</b>
2.1 Μοντελοποίηση άπειρης απόστασης	24
2.1.1 Συνοριακή συνθήκη δυναμικού αναφοράς $\Phi_{\text{bnd}}$	27
2.1.2 Συνοριακή συνθήκη Infinite Electrolyte	30
2.2 Μοντελοποίηση φράγματος	34

2.2.1	Μοντελοποίηση φράγματος ως κατασκευή με οπές . . .	34
2.2.2	Μοντελοποίηση φράγματος ως ηλεκτρολύτη διαφορετικής αγωγιμότητας . . . . .	38
2.3	Σχετική τοποθέτηση ηλεκτροδίων ως προς το φράγμα . . . .	41
2.3.1	Τοποθέτηση ηλεκτροδίων μακριά από το φράγμα . . . .	42
2.3.2	Τοποθέτηση ηλεκτροδίων κοντά στο φράγμα . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Πειραματική μελέτη HSCI</b>	<b>51</b>
3.1	Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων ηλεκτροδίου τύπου HSCI	51
3.1.1	Πειραματική διαδικασία . . . . .	53
3.1.1.1	Πειράματα με ηλεκτρολυτικό διάλυμα $\text{NaClO}_4$ 0.6 M . . . . .	54
3.1.1.2	Πειράματα με ηλεκτρολυτικό διάλυμα $\text{NaCl}$ 0.6 M . . . . .	54
3.1.2	Υπολογισμός κινητικών παραμέτρων . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Επίλυση ρεαλιστικής γεωμετρίας</b>	<b>57</b>
4.1	Δευτεροταγής κατανομή ρεύματος σε ρεαλιστική γεωμετρία .	58
4.1.1	Προσομοίωση φράγματος με 10 ανοίγματα . . . . .	59
4.1.1.1	Λειτουργία ηλεκτροδίων ως άνοδοι . . . . .	62
4.1.1.2	Λειτουργία των ηλεκτροδίων ως κάθοδοι . . . . .	70
4.1.2	Προσομοίωση φράγματος με 20 ανοίγματα . . . . .	74
4.1.2.1	Λειτουργία ηλεκτροδίων ως άνοδοι . . . . .	77
4.1.2.2	Λειτουργία των ηλεκτροδίων ως κάθοδοι . . . . .	82
4.2	Τριτοταγής κατανομή ρεύματος σε ρεαλιστική γεωμετρία . . .	87
4.2.1	Προσομοίωση φράγματος με 10 ανοίγματα . . . . .	88
4.2.1.1	Λειτουργία ηλεκτροδίων ως άνοδοι . . . . .	88
4.2.1.2	Λειτουργία ηλεκτροδίων ως κάθοδοι . . . . .	96
4.2.2	Προσομοίωση φράγματος με 20 ανοίγματα . . . . .	102
4.2.2.1	Λειτουργία ηλεκτροδίων ως άνοδοι . . . . .	102
4.2.2.2	Λειτουργία ηλεκτροδίων ως κάθοδοι . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Σύνοψη αποτελεσμάτων και συμπεράσματα</b>	<b>115</b>
5.1	Σύγκριση τρόπων μοντελοποίησης . . . . .	115
5.2	Ηλεκτρόδιο HSCI . . . . .	119
5.3	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα . . . . .	119
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>121</b>



# Κατάλογος συμβόλων

## Ελληνικά σύμβολα

$\epsilon_{Cl}$	Απόδοση ρεύματος οξείδωσης χλωριόντων
$\epsilon_O$	Απόδοση ρεύματος οξείδωσης νερού
$\mathcal{E}$	Ένταση ηλεκτρικού πεδίου (V/m)
$\Phi$	Δυναμικό ηλεκτρολύτη (V)
$\Phi_{bnd}$	Δυναμικό στο σύνορο της άπειρης απόστασης (V)
$\Phi_s$	Δυναμικό του μετάλλου (V)
$\beta_{Cl}$	Ανοδικός εκθέτης Tafel οξείδωσης χλωριόντων (V)
$\beta_H$	Καθοδικός εκθέτης Tafel αναγωγής νερού (V)
$\beta_O$	Ανοδικός εκθέτης Tafel οξείδωσης νερού (V)
$\eta_{Cl}$	Υπέρταση οξείδωσης χλωριόντων (V)
$\eta_H$	Υπέρταση αναγωγής νερού (V)
$\eta_O$	Υπέρταση οξείδωσης νερού (V)
$\nu_{Cl_2}$	Στοιχειομετρικός συντελεστής χλωρίου
$\nu_{H_2}$	Στοιχειομετρικός συντελεστής υδρογόνου
$\nu_{O_2}$	Στοιχειομετρικός συντελεστής οξυγόνου
$\sigma$	Αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη (S/m)

## Λατινικά σύμβολα

$j_k$	Ροή ιόντων τύπου k (mol/(cm <sup>2</sup> ·s) )
$v$	Ταχύτητα ρευστού (m/s)
$a_{Ox}$	Ενεργότητα των οξειδωτικών συστατικών

$a_{\text{Red}}$	Ενεργότητα των αναγωγικών συστατικών
$c_k$	Συγκέντρωση ιόντων τύπου k (mol/L)
$c_{\text{Cl,bulk}}$	Συγκέντρωση χλωριόντων στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (mol/L)
$d$	Ύψος ηλεκτροδίου (m)
$D_k$	Συντελεστής διάχυσης ιόντος τύπου k (cm <sup>2</sup> /s)
$E$	Δυναμικό ηλεκτροδίου (V)
$E_{\text{eq,Cl}}$	Δυναμικό ισορροπίας αναγωγής χλωριόντων (V)
$E_{\text{eq,H}}$	Δυναμικό ισορροπίας αναγωγής υδρογόνου (V)
$E_{\text{eq,O}}$	Δυναμικό ισορροπίας αναγωγής οξυγόνου (V)
$E_{\text{eq}}$	Δυναμικό ισορροπίας (V)
$E_{\text{Ox/Red}}$	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (V)
$F$	Σταθερά Faraday (C/mol)
$i_k$	Πυκνότητα ρεύματος ιόντων τύπου k (A/m <sup>2</sup> )
$i_{\text{Cl}}$	Πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης χλωριόντων (A/m <sup>2</sup> )
$i_{\text{Cl}}^0$	Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής οξείδωσης χλωριόντων (A/m <sup>2</sup> )
$i_{\text{H}}$	Πυκνότητα ρεύματος αναγωγής νερού (A/m <sup>2</sup> )
$i_{\text{H}}^0$	Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής αναγωγής νερού (A/m <sup>2</sup> )
$i_{\text{O}}^0$	Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής οξείδωσης νερού (A/m <sup>2</sup> )
$I_{\text{tot,app}}$	Συνολικό επιβαλλόμενο ρεύμα σε ηλεκτρόδιο (A)
$i_{\text{tot,app}}$	Συνολική επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος σε ηλεκτρόδιο (A/m <sup>2</sup> )
$I_{\text{tot}}$	Συνολικό επιβαλλόμενο ρεύμα στο σύστημα (A)
$i_{\text{O}}$	Πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης νερού (A/m <sup>2</sup> )
$n$	Αριθμός ανταλασσόμενων ηλεκτρονίων σε μια αντίδραση
$n$	Γραμμομόρια προϊόντων που παράγονται (mol)
$n_{\text{Cl}_2}$	Γραμμομόρια χλωρίου (mol)
$n_{\text{H}_2}$	Γραμμομόρια υδρογόνου (mol)
$n_{\text{O}_2}$	Γραμμομόρια οξυγόνου (mol)
$R$	Παγκόσμια σταθερά των αερίων (L·atm/(mol·K) )
$r_{\text{inf}}$	Ακτίνα ημικυκλίου άπειρης απόστασης (m)
$r_{\text{el}}$	Ακτίνα ηλεκτροδίου (m)

$S$	Επιφάνεια ηλεκτροδίου ( $\text{m}^2$ )
$T$	Θερμοκρασία (K)
$t$	Χρόνος λειτουργίας συστήματος ηλεκτροδίων (s)
$u_k$	Ευκίνησις ιόντων τύπου k ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}/\text{J}$ )
$V$	Όγκος προϊόντων που παράγονται (L)
$z_k$	Φορτίο ιόντων τύπου k



# Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2018-2019 στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας της σχολής.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τον καθηγητή μου κ. Αντώνη Καραντώνη για την ανάθεση ενός θέματος που στάθηκε αφορμή για πολλούς προβληματισμούς και συζητήσεις περί ηλεκτροχημείας καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη, την υποστήριξη και κυρίως την υπομονή που έδειξε όλο αυτό το χρονικό διάστημα. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για τις συμβουλές και την έμπνευση που μου έδινε σε ακαδημαϊκά και μη ζητήματα. Θα ήταν μεγάλη παράλειψη εάν δεν πω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου που έχω γνωρίσει, παλιά και νέα, είτε βρίσκονται στη σχολή είτε όχι, γιατί ο καθένας με τον τρόπο του συντέλεσε στο να φτάσω σε αυτό το σημείο. Θα αναφέρω ενδεικτικά, με σειρά “παλαιότητας”, το Γιάννη Αντωνόπουλο, το Δημήτρη Ζουράρη, το Γιώργο Στέφα, τη Σωτηρία Κιάφη, τη Νεφέλη Καμαρινοπούλου και το Βασίλη Κωνσταντακόπουλο -τα μέλη του εργαστηρίου που ήμαστε μαζί καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δημήτρη, επειδή μου έδειξε μια άλλη πλευρά της σχολής και με ώθησε να ανακαλύψω πράγματα που δεν ήξερα. Επίσης χωρίς αυτόν, πιθανότατα σήμερα θα ολοκλήρωνα κάποια άλλη διπλωματική.

Φυσικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις φίλες μου που με στήριζαν χρόνια πριν μπω στη σχολή και συνεχίζουν απτόητες μέχρι και σήμερα, την Ιωάννα Χοχλαδάκη, την Άννα Πετρά, τη Μαντώ Μαραγκού και την Ελένη Παρασκευοπούλου.

Δε θα ήθελα να παραλείψω να ευχαριστήσω τους συνοδοιπόρους μου σε αυτό το μοναδικό πενταετές ταξίδι, τον Αντώνη Δαφνομήλη, την Ήρια Παπαστεφάνου, το Δημήτρη Κοντοδίνα, την Άννα Παπαϊωάννου και την Έλενα Τσαμαντά. Μαζί περάσαμε πολλές ώρες εντός και εκτός σχολής και χάρη σ' αυτούς τα φοιτητικά χρόνια θα αποτελούν μια γλυκιά ανάμνηση. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω την Elise Loppinet, την Κυριακή Τζόκα, το Νικόλα Κατρίτση, τη Χριστίνα Πεντάρη, τη Δήμητρα Βάρσου, το Μιχάλη Πέππα, το

Σπύρο Νικολακόπουλο και το Μιχάλη Στεφανή, που αν και δεν τους γνώρισα από την αρχή της πορείας μου στη σχολή, κατάφεραν να μου δώσουν συμβουλές και πολλές αναμνήσεις που δε θα ξεχάσω.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς και την αδερφή μου για όλα όσα μου έχουν προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια. Δίχως τη στήριξή τους δε θα είχα καταφέρει να αντεπεξέλθω σε όλες τις προκλήσεις που εμφανίστηκαν.

# Περίληψη

Τα συστήματα Υψηλής Τάσης Συνεχούς Ρεύματος (High Voltage Direct Current Systems - HVDC) αποτελούν εδώ και δεκαετίες έναν αποτελεσματικό τρόπο μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος σε μεγάλες αποστάσεις. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύνδεση δύο περιοχών με δύο ή παραπάνω υποθαλάσσιους αγωγούς μεταφοράς ρεύματος και σειρά ηλεκτροδίων που χρησιμεύουν ως γείωση, εντός της θάλασσας. Τα θαλάσσια ηλεκτρόδια ξεκινούν να λειτουργούν σε περίπτωση βλάβης ενός από τους υποθαλάσσιους αγωγούς και ο χρόνος λειτουργίας τους μπορεί να είναι μέχρι και μερικούς μήνες, ενώ αναλόγως με τον αγωγό, λειτουργούν είτε ως άνοδοι είτε ως κάθοδοι. Λόγω της υψηλής τάσης διαρρέονται από εντάσεις ρεύματος της τάξης των χιλιάδων Ampere. Ένα υλικό που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο σε ένα HVDC σύστημα είναι ο σίδηρος υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο (High Silicon Cast Iron - HSCI). Αν και το HSCI χρησιμοποιείται συχνά σε τέτοια συστήματα, μέχρι σήμερα δεν είναι πολλά γνωστά για τις ιδιότητές του. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά ενός εμπορικού ηλεκτροδίου HSCI ως άνοδος και κάθοδος. Επίσης υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές ηλεκτρολυσης του θαλασσινού νερού για το συγκεκριμένο τύπο ηλεκτροδίου. Παράλληλα, έγινε προσπάθεια υπολογιστικής μοντελοποίησης της λειτουργίας θαλάσσιων ηλεκτροδίων σε μια ρεαλιστική γεωμετρία. Στην πράξη, ένα τέτοιο HVDC σύστημα τοποθετείται σε έναν υπάρχοντα θαλάσσιο κόλπο, το οποίο προστατεύεται από κύματα χάρη σ' ένα τεχνητό φράγμα. Το φράγμα επιτρέπει τη διέλευση του θαλασσινού νερού κατά ένα μέρος, ενώ τα ηλεκτρόδια βρίσκονται κοντά του. Η προσέγγιση της ρεαλιστικής γεωμετρίας αφορά τη μοντελοποίηση τριών βασικών στοιχείων: της άπειρης διάστασης της θάλασσας, του φράγματος και της θέσης των ηλεκτροδίων ως προς το φράγμα. Έχοντας ελέγξει τα τρία αυτά στοιχεία, μοντελοποιείται η ρεαλιστική, πλέον, γεωμετρία. Για αυτήν, επιλύθηκαν δύο μοντέλα υπολογισμού ρευμάτων: η δευτεροταγής και η τριτοταγής κατανομή ρευμάτων. Για καθεμιά από αυτές, και για ένα σταθερό ποσοστό κενού όγκου του φράγματος, ελέγχθηκε ο τρόπος με τον οποίο το μέγεθος των ανοιγμάτων από τα οποία διέρχεται το θαλασσινό νερό από τη θάλασσα προς τον κόλπο και αντίστροφα, επηρεάζει τη λειτουργία

του συστήματος. Έτσι, επιλύθηκε το πρόβλημα της ρεαλιστικής γεωμετρίας για 10 και 20 ανοίγματα. Τέλος, για κάθε περίπτωση, ελέγχθηκε η λειτουργία των ηλεκτροδίων ως άνοδοι και ως κάθοδοι. Για κάθε ένα από τα οκτώ αυτά σενάρια υπολογίστηκε η παραγωγή αέριων χλωρίου, οξυγόνου (στην ανοδική λειτουργία) και υδρογόνου (στην καθοδική λειτουργία) για μεγάλο χρονικό διάστημα. Από τα αποτελέσματα της εργασίας μπορεί να αξιολογηθεί η συμπεριφορά του HSCI σε υποθαλάσσια HVDC συστήματα καθώς επίσης και ο αντίκτυπος που θα έχει η λειτουργία των ηλεκτροδίων στον περιβάλλοντα χώρο.



# Abstract

For decades, High Voltage Direct Current (HVDC) Systems constitute an effective way of electricity transport at long distances. HVDC Submarine Interconnections are of great interest. Such systems consist of two or more submarine cables and an electrode line using sea as return path for the current. The electrodes begin to operate the moment one of the submarine cables fails and their operation time can be up to several months. Depending on which cable fails, the electrode line can operate either as anodes or as cathodes. Due to the high voltage of the system, the current flow can reach thousands of Ampere. A material used as electrode in an HVDC system is High Silicon Cast Iron (HSCI). Even though HSCI is frequently used in such systems, up to today not much is known about its properties. In this thesis, the behaviour of a commercial HSCI electrode as anode as well as cathode has been studied. Furthermore, for this type of electrode the kinetic parameters of the sea water electrolysis have been calculated. Additionally, an attempt to simulate the operation of sea electrodes computationally, using a realistic geometry has been made. In essence, an HVDC system is located in a gulf, where it is protected against waves by a breakwater. The breakwater allows the partial flow of sea water through it, while the line of electrodes is placed near it. The approach of a realistic geometry consists of the simulation of three elements crucial to the system: the infinite extension of the sea, the breakwater and the electrode placement with respect to the breakwater. Having examined these three elements, the realistic geometry can be modelled. Regarding the realistic geometry, two models of current distribution have been used to solve the problem: secondary and tertiary current distribution. For each of them, and by keeping the void volume of the breakwater constant, the effect of the size of the breakwater channels -from which the sea water flows from the sea to the gulf and vice versa- has been studied. Having said that, the problem of the realistic geometry has been solved, by modelling 10 and 20 channels. Finally, for each case study, the operation of the electrodes as anodes and cathodes has also been studied. For each of the eight scenarios described above, the chlorine, oxygen

(anodic operation) and hydrogen evolution (cathodic operation) have been calculated in a few months time. The behaviour of HSCI in HVDC systems as well as the electrode operation impact on the surroundings can be assessed.

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

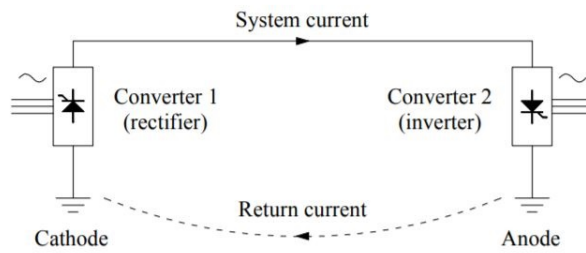
### 1.1 Συστήματα HVDC

Οι ολοένα αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες των χωρών, εδώ και δεκαετίες, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη και λειτουργία συστημάτων για μεταφορά ηλεκτρικού ρεύματος. Τα συστήματα υψηλής τάσης συνεχούς ρεύματος (High Voltage Direct Current- HVDC) χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας ήδη από το 1950 [1]. Η έρευνα για τα HVDC συστήματα κάθε άλλο παρά ανήκει στο παρελθόν. Ακόμη και σήμερα, κεντρίζουν το ενδιαφέρον επιστημόνων από διαφορετικούς κλάδους, καθώς μπορούν να μεταφέρουν ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [1]. Αφενός, οι λόγοι για τους οποίους προτιμάται ένα τέτοιο σύστημα, έναντι ενός συστήματος εναλλασσόμενου ρεύματος (Alternating Current- AC) είναι τεχνικοί. Αναλυτικότερα, σε περιπτώσεις που επιδιώκεται υπόγεια ή υποθαλάσσια μεταφορά ρεύματος ή μεταφορά σε πολύ μεγάλες αποστάσεις, η εγκατάσταση AC συστήματος μπορεί να είναι αδύνατη ή να ενέχει περισσότερες πιθανότητες ελαττωματικής λειτουργίας, ενώ το DC σύστημα προσφέρει παραπάνω σταθερότητα και ασφάλεια [2, 3]. Ελαττωματική λειτουργία μπορεί να συμβεί εάν συνδεθούν συστήματα που λειτουργούν σε διαφορετικές φάσεις ή συχνότητες, ή υπάρχει μεταβολή ισχύος στο σύνδεσμο μεταξύ τους. Αφετέρου, ένα HVDC σύστημα είναι πιο οικονομικό και πιο απλό στη λειτουργία του σε σχέση με ένα AC σύστημα [2, 4]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για ένα AC σύστημα που καλύπτει μεγάλη απόσταση συχνά χρειάζονται ενδιάμεσοι σταθμοί για διόρθωση της ισχύος που μεταφέρεται [4].

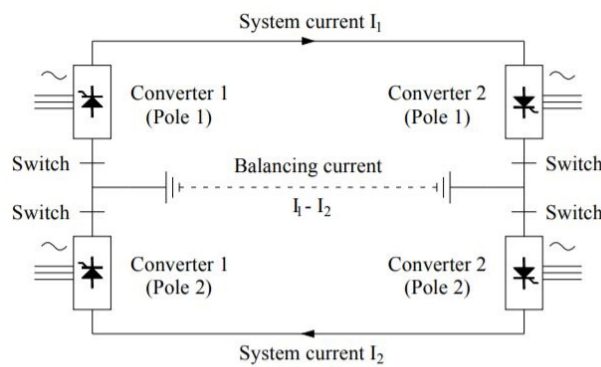
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υποθαλάσσια HVDC συστήματα διασύνδεσης (HVDC Interconnections). Πρόκειται για δύο ή παραπάνω συστήματα που συνδέονται μεταξύ τους και μεταφέρουν ρεύμα με αγωγούς, δηλαδή με καλώδια, αλλά και με ηλεκτρόδια που βρίσκονται στη θάλασσα [1].

Εκ πρώτης όψεως, θα έλεγε κανείς ότι ένα σύστημα που θα συνέδεε δύο περιοχές σε απόσταση εκατοντάδων χιλιομέτρων με καλώδια θα ήταν δύσκολο έως και αδύνατο να υλοποιηθεί και να λειτουργήσει σωστά, ενώ πιθανότατα δε θα συνέφερε οικονομικά. Από την άλλη, κατά τη λειτουργία θαλάσσιων ηλεκτροδίων, η μεταφορά ρεύματος μπορεί να έχει επιδράσεις τόσο στο θαλάσσιο περιβάλλον όσο και στις γύρω περιοχές, ενώ ο σχεδιασμός τους ώστε να λειτουργούν ορθά απαιτεί πολλή προσοχή. Έτσι, στην πράξη, η επιλογή των καλωδίων επικρατεί, ενώ στο 30% των HVDC συστημάτων παγκοσμίως τα θαλάσσια ηλεκτρόδια επιλέγονται για κανονική ή εφεδρική λειτουργία [5].

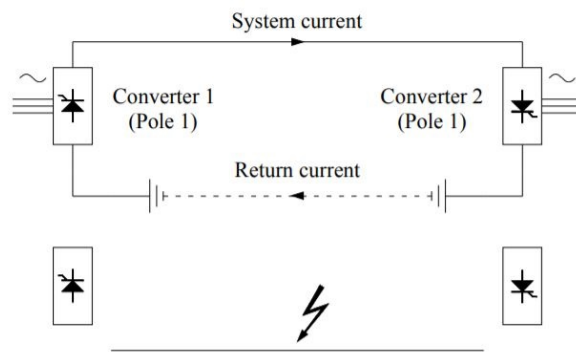
Τα HVDC συστήματα μπορούν να διαμορφωθούν με διάφορους τρόπους. Οι δύο βασικοί τρόποι είναι ο μονοπολικός (monopolar) και ο διπολικός (bipolar) [6, 7]. Θεωρείται η απλή περίπτωση διασύνδεσης δύο περιοχών. Το σύστημα της monopolar διαμόρφωσης αποτελείται από δύο μετατροπείς και με απλά λόγια, το ρεύμα του συστήματος διέρχεται μέσω αγωγού από τη μία μονάδα και μεταφέρεται στην άλλη. Η επιστροφή του ρεύματος γίνεται μέσω γειώσεων- δηλαδή ηλεκτροδίων- που βρίσκονται στη θάλασσα. Αυτός ο τρόπος διασύνδεσης είναι ο πιο απλός και ταυτόχρονα ο πιο μειονεκτικός. Όπως είναι λογικό, εάν για κάποιο λόγο- π.χ. βλάβη στον αγωγό- διακοπεί η μεταφορά ρεύματος, όλο το σύστημα θα τεθεί εκτός λειτουργίας. Κάτι τέτοιο θα ήταν ανεπιθύμητο, εάν αναλογιστεί κανείς τις πραγματικές διαστάσεις μιας τέτοιας διάταξης και συνεπώς το χρόνο μέχρι να εντοπιστεί και να διορθωθεί η βλάβη και να επαναλειτουργήσει το σύστημα. Στον αντίποδα, η bipolar διαμόρφωση ενός HVDC συστήματος αποτελείται από τέσσερις μετατροπείς, δύο σε κάθε περιοχή. Οι δύο περιοχές συνδέονται με δύο αγωγούς. Η διαφορά με τη monopolar λειτουργία έγκειται στο ότι η επιστροφή του ρεύματος γίνεται μέσω του δεύτερου αγωγού και όχι μέσω των γειώσεων, οι οποίες υπάρχουν και σε αυτή την περίπτωση. Στην κανονική λειτουργία, οι γειώσεις δε λειτουργούν. Βέβαια, αυτό δεν είναι ακριβώς αλήθεια. Λόγω των μεγάλων φορτίων του συστήματος, οι γειώσεις διαρρέονται από ρεύματα- μικρά, σε σχέση με το συνολικό- το πολύ της τάξης του 1% του συνολικού ονομαστικού ρεύματος [7, 8]. Οι δύο αγωγοί του bipolar συστήματος έχουν διαφορετική πολικότητα. Με άλλα λόγια, ο ένας αγωγός λειτουργεί ως άνοδος, δηλαδή έχει θετικό δυναμικό ως προς τη γείωση (που θεωρείται ότι έχει μηδενικό δυναμικό) και ο άλλος αγωγός λειτουργεί ως κάθοδος, με αρνητικό δυναμικό ως προς τη γείωση [2]. Το πλεονέκτημα της bipolar διαμόρφωσης είναι ότι ακόμη και αν προκληθεί βλάβη σε έναν από τους δύο αγωγούς ρεύματος, τότε το σύστημα θα συνεχίσει να λειτουργεί, χάρη στο σύστημα γειώσεων. Έτσι, το σύστημα στην εφεδρική λειτουργία του θα λειτουργεί σαν monopolar. Οι διαφορετικές λειτουργίες που περιγράφηκαν, φαίνονται και στο Σχ. 1.1 [6].



(α') Monopolar διαμόρφωση



(β') Bipolar διαμόρφωση



(γ') Bipolar διαμόρφωση σε εφεδρική λειτουργία  
(τύπου monopolar)

Σχήμα 1.1: Τρεις διαμορφώσεις HVDC συστήματος [6]

Προφανώς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και παραλλαγές των διαμορφώσεων που παρουσιάζονται στο Σχ. 1.1, ωστόσο αυτοί οι τρόποι είναι οι βασικοί. Για παράδειγμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν παραπάνω αγωγοί στη

διασύνδεση ή μίξη monopolar και bipolar.

## 1.2 Θαλάσσια Ηλεκτρόδια

Ανάλογα με την γεωγραφική τοποθέτηση των ηλεκτροδίων στη θάλασσα υπάρχουν τέσσερις τύποι διατάξεων θαλάσσιων ηλεκτροδίων [3, 7]:

1. Shore: Η διάταξη τύπου Shore αφορά σειρά ηλεκτροδίων τα οποία είναι θαμμένα κοντά στην ακτή έτσι, ώστε τα ενεργά τους μέρη να διαβρέχονται από το θαλασσινό νερό.
2. Pond: Η διάταξη τύπου Pond αφορά σειρά ηλεκτροδίων των οποίων τα ενεργά τους μέρη είναι μεν απευθείας εμβαπτισμένα στο θαλασσινό νερό, αλλά βρίσκονται κοντά ή προσαρτημένα σε έναν τεχνητό κυματοθραύστη, ή αλλιώς φράγμα, ο οποίος επιτρέπει τη διέλευση νερού αλλά προστατεύει τα ηλεκτρόδια από κύματα και πάγο.
3. Sea: Η διάταξη τύπου Sea αφορά σειρά ηλεκτροδίων η οποία βρίσκεται μακριά από την ακτή, στην ανοιχτή θάλασσα.
4. Marine: Η διάταξη τύπου Marine αφορά σειρά ηλεκτροδίων η οποία είναι εγκατεστημένη στον πυθμένα του βυθού και είναι φτιαγμένη από χαλκό, για να λειτουργεί ως κάθοδος.

Όπως έχει τονιστεί και προηγουμένως, η bipolar διαμόρφωση πλεονεκτηεί στην περίπτωση βλάβης, οπότε και η μεταφορά ρεύματος συνεχίζει να πραγματοποιείται μέσω των γειώσεων. Λόγω των μεγάλων αποστάσεων που καλύπτουν οι αγωγοί ενός HVDC συστήματος, διαφαίνεται η δυσκολία του εντοπισμού και της επιδιόρθωσης του σημείου της βλάβης. Η δυσκολία μεγαλώνει ακόμη παραπάνω λόγω του γεγονότος ότι τα καλώδια βρίσκονται στη θάλασσα. Μάλιστα, το χρονικό διάστημα που το ρεύμα ενδέχεται να διέρχεται από τα ηλεκτρόδια φτάνει τους μερικούς μήνες [7]. Έτσι, έπεται ότι τα ηλεκτρόδια θα πρέπει να βρίσκονται σε θέση να λειτουργήσουν καλά και για μεγάλο χρονικό διάστημα, είτε ως άνοδοι, είτε ως κάθοδοι- αναλόγως με τον ελαττωματικό αγωγό. Τα ηλεκτρόδια που μπορούν να λειτουργήσουν καλά και ως άνοδοι και ως κάθοδοι, στη βιβλιογραφία ονομάζονται “reversible electrodes”, δηλαδή αναστρέψιμα ηλεκτρόδια, επειδή μπορεί να αλλάξει η πολικότητά τους [7]. Αναλυτικότερα, εάν προκληθεί βλάβη στον αγωγό που λειτουργεί ως άνοδος, τότε το σύστημα των γειώσεων, δηλαδή τα ηλεκτρόδια, θα λειτουργούν ως άνοδοι, ενώ θα λειτουργούν ως κάθοδοι στην αντίθετη περίπτωση.

Πρακτικά, το να λειτουργήσουν καλά οι γειώσεις και ως άνοδοι και ως κάθοδοι, σημαίνει ότι ο τρόπος λειτουργίας τους δεν πρέπει να επηρεάσει σημαντικά τα ίδια τα ηλεκτρόδια και το σύστημα. Αυτή η ιδιότητα εξαρτάται κυρίως από το υλικό των ηλεκτροδίων αλλά και από τη φύση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, εν προκειμένω τη θάλασσα. Ως εκ τούτου, ο χαλκός θα ήταν ένα ακατάλληλο υλικό για reversible ηλεκτρόδιο, εφόσον αν και λειτουργεί καλά ως κάθοδος, είναι επιρρεπές σε διάβρωση κατά τη λειτουργία του ως άνοδος.

Λόγω των ιδιοτήτων τους και της reversible λειτουργίας τους, σε HVDC συστήματα, συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται τα παρακάτω τέσσερα είδη μετάλλων ως ηλεκτρόδια [7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]:

1. *Πλέγμα ή ράβδοι τιτανίου ή νιοβίου, επικαλυμμένα με λευκόχρυσο ή οξείδια ευγενών ανθεκτικών μετάλλων (Titanium or niobium mesh or rods coated with platinum or other Mixed Metal Oxides (MMO))*

Οι ράβδοι MMO εμφανίζουν πολύ καλή ανοδική συμπεριφορά, καθώς τα υλικά από τα οποία απαρτίζονται, όταν οξειδώνονται, σχηματίζουν ένα προστατευτικό οξείδιο μετάλλου (film) το οποίο παθητικοποιεί την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα να μη διαβρώνεται το υλικό και συνεπώς να έχει ελάχιστη απώλεια μετάλλου σε ετήσια βάση. Μάλιστα, η επίστρωση λευκοχρύσου βοηθά στη μικρή αυτή απώλεια. Παρόλα αυτά, όταν το ηλεκτρόδιο έχει πολύ υψηλές τιμές δυναμικού, το film αυτό μπορεί να διαλυθεί και έτσι να αφήσει ευάλωτο σε διάβρωση το ηλεκτρόδιο. Όσο για την καθοδική συμπεριφορά των MMO, φαίνεται ότι δεν είναι τόσο καλή όσο η ανοδική. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να ελέγχεται η λειτουργία τους έτσι, ώστε να είναι ελάχιστη η παρουσία υδρογόνου πάνω στο μέταλλο και να μην ανάγονται τα οξείδια. Τέλος, για μια καλή λειτουργία σε θαλασσινό νερό προτείνονται πυκνότητες ρεύματος μεταξύ  $2.5 \text{ A/m}^2$  και  $8 \text{ A/m}^2$ . Ένα είδος MMO ηλεκτροδίων, τα DSA (Dimensionally Stable Anodes) παρουσιάζουν εξαιρετική ανοδική συμπεριφορά και σταθερότητα, ενώ μέσω της σύστασής τους μπορεί να επιλεγθεί εκλεκτικότητα στην παραγωγή οξυγόνου αντί χλωρίου. Παρόλα αυτά, παρουσιάζουν μέτρια καθοδική συμπεριφορά, καθώς η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να καταστήσει το ηλεκτρόδιο ψαθυρό.

2. *Ράβδοι άνθρακα/γραφίτη (Carbon/Graphite rods)*

Συνδυάζοντας τις καλές ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφίτη με τη μεγάλη ηλεκτροδιακή επιφάνεια που προσφέρει ο άνθρακας, αυτός ο τύπος ηλεκτροδίου επιδεικνύει μεγάλη σταθερότητα στην ανοδική λειτουργία του σε νερά με υψηλή αλατότητα, με μικρές απώλειες υλικού του ηλεκτροδίου. Αντιθέτως σε υφάλμυρα νερά, οι ιδιότητές του επιδεινώνονται.

Αυτό συμβαίνει καθώς σε περιβάλλοντα που ευνοείται η παραγωγή οξυγόνου ανοδικά, σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο οδηγεί σε αλλαγές στη δομή του ηλεκτροδίου. Οι ράβδοι άνθρακα/γραφίτη παρουσιάζουν καλή καθοδική συμπεριφορά και, τέλος, για καλή λειτουργία προτείνονται τιμές πυκνότητες ρεύματος μεταξύ  $11 \text{ A/m}^2$  και  $30 \text{ A/m}^2$ .

### 3. Οξείδια σιδήρου (Μαγνητίτη $\text{Fe}_x\text{O}_4$ ) (Iron oxides (Magnetite))

Οι ιδιότητες του μαγνητίτη εξαρτώνται άμεσα από παράγοντες όπως ο τρόπος χύτευσής του, η διαμόρφωση του πλέγματός του και τα πρόσθετα στη μήτρα του. Ως εκ τούτου, είναι λογικό να παρουσιάζει ανισotropίες και ανομοιομορφίες ως προς τη συμπεριφορά του ως άνοδος. Αν και επιρρεπής σε μηχανικές τάσεις και φθορά, ο μαγνητίτης ευνοεί την παραγωγή οξυγόνου έναντι χλωρίου και μπορεί να λειτουργήσει καλά ακόμη και σε πυκνότητες ρεύματος που φτάνουν τα  $70 \text{ A/m}^2$ . Παρόλα αυτά, η καθοδική συμπεριφορά του δεν είναι καλή, επειδή μπορεί να λειτουργήσει για μικρό χρονικό διάστημα μετά από εναλλαγή πολικότητας και αυτό για πυκνότητες ρεύματος μικρότερες  $10 \text{ A/m}^2$ .

### 4. Σίδηρος υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο και χρώμιο σε κυλίνδρους ή ράβδους (High Silicon Cast Iron/ High Silicon Chromium Iron rods or tubular sticks/ SiFeCr rods)

Αν και θα δοθούν παραπάνω πληροφορίες σχετικά με τη φύση αυτού του κράματος στη συνέχεια, στην Ενότητα 1.3, αναφέρονται συνοπτικά ορισμένα στοιχεία για αυτό και τη λειτουργία του ως reversible ηλεκτρόδιο. Η συμπεριφορά κυλινδρικού ηλεκτροδίου σιδήρου υψηλής περιεκτικότητας πυριτίου και χρωμίου εξαρτάται αφενός από τον τρόπο που έχει μορφοποιηθεί το κράμα και αφετέρου από τα πρόσθετα στη μεταλλική μήτρα. Αυτός ο τύπος ηλεκτροδίου έχει καλή ανοδική συμπεριφορά τόσο σε θαλασσινό, όσο και σε υφάλμυρο νερό. Όταν λειτουργεί ως άνοδος, χάρη στην υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζεται ένα λεπτό film διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), το οποίο αδρανοποιεί το ηλεκτρόδιο. Γενικά, έχει μικρές ετήσιες απώλειες υλικού ενώ είναι ένα πολύ σταθερό και αδρανές υλικό. Το HSCI είναι ένα υλικό που μπορεί να έχει καλή καθοδική συμπεριφορά, αν και υπό συνθήκες μπορεί να υποστεί διάβρωση τύπου βελονισμού (pitting corrosion) και διάρρηξη του λεπτού στρώματος διοξειδίου του πυριτίου. Παρόλα αυτά, μετά την πρώτη διάβρωση του προστατευτικού film, ένα HSCI ηλεκτρόδιο μπορεί να προσαρμοστεί στο βασικό περιβάλλον που δημιουργείται σε καθοδική λειτουργία. Τέλος, προτείνεται πυκνότητα ρεύματος περί τα  $25 \text{ A/m}^2$ .



### 1.3 High Silicon Cast Iron (HSCI)

Όπως αναφέρθηκε ήδη, η συμπεριφορά του HSCI εξαρτάται από τη διαδικασία μορφοποίησης του τήγματος του μετάλλου που έχει ακολουθηθεί. Από μελέτες που έχουν γίνει, φαίνεται ότι η φυγοκεντρική χύτευση (centrifugal casting) προσδίδει καλύτερες ιδιότητες από τη χύτευση σε καλούπια (die casting) [11]. Χάρη στις φυγοκεντρικές δυνάμεις που ασκούνται στο τήγμα καθώς περιστρέφεται με πολύ μεγάλες ταχύτητες, ένα μεγάλο μέρος εγκλωβισμένου αερίου και ακαθαρσίες κατευθύνονται στο εσωτερικό μέρος του κυλίνδρου, οπότε και μειώνονται τελικά τα ελαττώματα στο τελικό στερεό μέταλλο. Επιπλέον, πρόσθετα στοιχεία στη μεταλλική μήτρα προσδίδουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στην απόδοση και τη συμπεριφορά του HSCI. Στην πιο απλή περίπτωση, ένα HSCI κράμα αποτελείται από σίδηρο, πυρίτιο, άνθρακα, και μαγγάνιο. Μερικά συνήθη πρόσθετα στοιχεία είναι το χρώμιο, το μολυβδένιο, και ο χαλκός [13]. Τα πρόσθετα αυτά προσδίδουν μεγαλύτερη σταθερότητα στο μέταλλο, σε περιβάλλον θαλασσινού νερού [16]. Όσον αφορά το μολυβδένιο, αυτό προσδίδει ένα επιπλέον χαρακτηριστικό στο μέταλλο. Αυτό το χαρακτηριστικό πρόκειται για παραπάνω ανεκτικότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, της τάξης των 50°C. Βέβαια, το θαλασσινό νερό δεν παρουσιάζει μεγάλες μεταβολές στη θερμοκρασία του και γενικά δε φτάνει σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες [17]. Ακόμη, το HSCI επιδεικνύει σχετικά καλή συμπεριφορά σε πολλά διαβρωτικά περιβάλλοντα, όπως διαλύματα υδροχλωρίου, θειικού οξέος και νιτρικού οξέος [11, 15]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι με αύξηση της περιεκτικότητάς του σε πυρίτιο από 14% σε 16% - 17%, ο ρυθμός διάβρωσής του μειώνεται [15]. Παρόλα αυτά, σε ένα περιβάλλον με υψηλή περιεκτικότητα σε χλώριο, υπό ορισμένες συνθήκες, ένα HSCI ηλεκτρόδιο είναι περισσότερο επιρρεπές σε διάβρωση. Πιο συγκεκριμένα, σε περιπτώσεις όπου το ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως άνοδος και η θάλασσα στην περιοχή των ηλεκτροδίων είναι πρακτικά ένα στάσιμο ρευστό ή ένα ρευστό που κινείται με πολύ μικρή ταχύτητα, λόγω του ότι το παραγόμενο χλώριο- και κατ' επέκταση η χλωρίνη που παράγεται- δεν μπορεί να διαφύγει εύκολα από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, αυτό διαβρώνεται με μεγαλύτερο ρυθμό [17, 18]. Ένας ακόμη λόγος για τον οποίο το HSCI είναι ένα πολύ καλό υποψήφιο υλικό για χρήση ως reversible ηλεκτρόδιο σε ένα HVDC σύστημα στη θάλασσα, είναι ο χαμηλός ρυθμός κατανάλωσης που έχει, μεταξύ 0.2 kg/(A·year) και 0.5 kg/(A·year), ανάλογα με τα πρόσθετα στο μέταλλο [13]. Τέλος, μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτό ότι εξαιτίας των διαφόρων προσθέτων και περιεκτικότητων σε στοιχεία, υπάρχουν πολλοί τύποι ηλεκτροδίων HSCI. Μεγάλη εφαρμογή σε HVDC συστήματα εμφανίζει ένας συγκεκριμένος τύπος HSCI, ο ASTM A518/A518M Grade 3 (SiFeCr Alloy), με σύσταση που δίνεται στον Πιν. 1.1 [13].

Πίνακας 1.1: Κατά βάρος σύσταση HSCI A518/A518M Grade 3 [13]

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (%)
Άνθρακας (C)	0.70-1.10
Μαγγάνιο (Mn)	1.50, max
Πυρίτιο (Si)	14.20-14.75
Χρώμιο (Cr)	3.25-5.00
Μολυβδένιο (Mo)	0.20, max
Χαλκός (Cu)	0.50, max
Σίδηρος (Fe)	Υπόλοιπο

Το σύστημα που μελετάται στην παρούσα εργασία είναι ένα bipolar HVDC σύστημα, με διάταξη ηλεκτροδίων τύπου Pond, και υλικό των reversible ηλεκτροδίων το High Silicon Chromium Iron. Σημειώνεται ότι στα Κεφ. 2 και Κεφ. 4 εξετάζεται η περίπτωση εφεδρικής λειτουργίας, όπου το σύστημα των ηλεκτροδίων διαρρέεται από ρεύμα 1000 A, και όχι η περίπτωση κανονικής λειτουργίας, που τα ηλεκτρόδια διαρρέονται από ρεύμα της τάξης των 10 A. Η τιμή των 1000 A επιλέγεται ως μια τιμή κοντά με τις τιμές ονομαστικού ρεύματος υποθαλάσσιων HVDC συστημάτων που έχουν κατασκευαστεί [3].

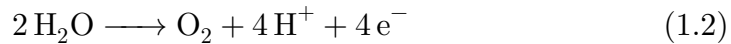
## 1.4 Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις

Έχοντας αναλύσει τη λειτουργία ενός HVDC συστήματος, όταν λειτουργούν τα ηλεκτρόδια κατά την εφεδρική λειτουργία, αυτά θα διαρρέονται από μεγάλο συνεχές ρεύμα της τάξης των 1000 A. Παράλληλα, είναι γνωστό ότι το θαλασσινό νερό, εκτός του νερού περιέχει και άλατα που έχουν διασταθεί στα ιόντα τους, με κύρια ιόντα τα  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$ . Τα ελεύθερα ιόντα στο θαλασσινό νερό μπορούν να άγουν το ρεύμα και να αντιδρούν πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η έλευση συνεχούς ρεύματος από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, στην προκειμένη περίπτωση το θαλασσινό νερό, ονομάζεται ηλεκτρόλυση. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές αντιδράσεις όπως οξειδώσεις, αναγωγές, ηλεκτροδιάλυση και ηλεκτροαπόθεση. Εξηγώντας με απλό τρόπο καθεμιά από τις παραπάνω ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που αναφέρθηκαν, σε μια οξείδωση, ένα χημικό είδος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προσδίδει ηλεκτρόνια στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, ενώ σε μια αναγωγή προσλαμβάνει ηλεκτρόδια από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Στην ηλεκτροδιάλυση, το ηλεκτρόδιο αποβάλλει ηλεκτρόνια και από τη με-

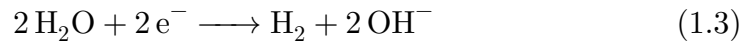
ταλλική φάση μεταβαίνει ως ιόν στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Αντιθέτως, στην ηλεκτροαπόθεση ένα χημικό είδος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προσλαμβάνει ηλεκτρόδια από το ηλεκτρόδιο και επικάθεται πάνω σε αυτό.

### 1.4.1 Ηλεκτρόλυση του νερού

Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης του θαλασσινού νερού παρουσιάζουν ενδιαφέρον η οξείδωση και η αναγωγή του νερού, η οξείδωση των  $\text{Cl}^-$ , λόγω των προϊόντων τους. Τα  $\text{Na}^+$  είναι ηλεκτροχημικώς ουδέτερα, δηλαδή δεν οξειδώνονται αλλά ούτε και ανάγονται. Επιπλέον, είναι σημαντικό να εξεταστεί εάν υπάρχουν φαινόμενα ηλεκτροδιάλυσης του  $\text{HSCl}$  ηλεκτροδίου. Στη μελέτη του προβλήματος θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα τρεις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Όταν τα ηλεκτρόδια λειτουργούν ως άνοδοι, λαμβάνουν χώρα οι δύο οξειδώσεις.



Όταν τα ηλεκτρόδια λειτουργούν ως κάθοδοι, λαμβάνει χώρα μια αναγωγή.



Ο υπολογισμός του δυναμικού ισορροπίας για κάθε αντίδραση γίνεται μέσω της εξίσωσης Nernst:

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.4)$$

Για την οξείδωση των  $\text{Cl}^-$  θεωρείται ότι η ενεργότητα των  $\text{Cl}^-$  ισούται με τη συγκέντρωσή τους στον κύριο όγκο του διαλύματος  $\text{NaCl}$ . Οπότε σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ , η Εξ. 1.4 γίνεται:

$$E_{\text{eq,Cl}} = 1.36 - 0.025 \ln c_{\text{Cl}} \quad (1.5)$$

Σε διάλυμα  $\text{NaCl}$  0.6 M, εφόσον το άλας διίσταται πλήρως, ισχύει ότι  $c_{\text{Cl}} = 0.6 \text{ M}$ . Για την οξείδωση και την αναγωγή, αντίστοιχα, μέσω της Εξ. 1.4 και για θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ , τα δυναμικά ισορροπίας είναι:

$$E_{\text{eq,O}} = 1.229 - 0.059 \text{pH} \quad (1.6)$$

$$E_{\text{eq,H}} = 0 - 0.059 \text{pH} \quad (1.7)$$

Για τη μοντελοποίηση των ρευμάτων των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνονται υπόψη στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιούνται η δευτεροταγής και η τριτοταγής κατανομή ρεύματος, που αναλύονται παρακάτω, στις ενότητες 1.5 και 1.6, αντίστοιχα. Επιπλέον, έχει γίνει η παραδοχή ότι τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης του θαλασσινού νερού διαφεύγουν ως αέρια στην ατμόσφαιρα.

#### 1.4.2 Προϊόντα ηλεκτρόλυσης

Όπως φαίνεται από τις χημικές εξισώσεις 1.1, 1.2 και 1.3 τα κύρια προϊόντα της ηλεκτρόλυσης του θαλασσινού νερού είναι τα αέρια: χλώριο ( $\text{Cl}_2$ ), οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ) και υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), αντίστοιχα.

Η επίδραση του χλωρίου θα αναλυθεί περισσότερο παρακάτω, στην Υποενότητα 1.4.3. Για τη λειτουργία των ηλεκτροδίων όμως, στην πράξη προτιμάται η παραγωγή χλωρίου να είναι σε χαμηλά επίπεδα και να ευνοείται η παραγωγή οξυγόνου. Η χλωρίνη που παράγεται στην άνοδο είναι ασταθής και οδηγεί σε περαιτέρω αντιδράσεις. Μάλιστα ορισμένα από τα παραπροϊόντα αυτών των αντιδράσεων είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο αλλά και το θαλάσσιο περιβάλλον και γι' αυτό γίνονται προσπάθειες να περιοριστεί το παραγόμενο χλώριο [7].

Η παραγωγή οξυγόνου είναι προτιμητέα, καθώς οξυγόνο βρίσκεται ήδη στην ατμόσφαιρα σε ποσοστό περίπου 21%. Παρόλα αυτά, εάν για κάποιο λόγο η παραγωγή οξυγόνου οδηγήσει αυξημένα ποσοστά οξυγόνου, μεγαλύτερα από 23.5%, τότε υπάρχει μεγαλύτερος κίνδυνος φωτιάς, εάν φυσικά υπάρχουν στη γύρω περιοχή εύφλεκτη ύλη και μια πιθανή αιτία φωτιάς [19].

Στην καθοδική λειτουργία των ηλεκτροδίων, παράγεται υδρογόνο. Το υδρογόνο υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, εάν βρεθεί στην ατμόσφαιρα σε ποσοστό μεταξύ 4% και 76% είναι ένα εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο [20]. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει η περιοχή γύρω από τα ηλεκτρόδια να είναι περιορισμένη από πιθανές πηγές θερμότητας, προκειμένου να αποφευχθεί ανάφλεξη.

#### 1.4.3 Αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο και τον κύριο όγκο του διαλύματος

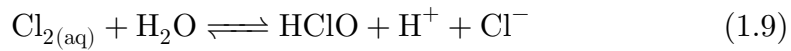
Στην πραγματικότητα το σύστημα είναι ακόμη πιο περίπλοκο καθώς πέρα από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πάνω στο ηλεκτρόδιο που περιγράφηκαν παραπάνω, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις και στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος [21]. Ακόμη και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο, είναι πιο πολύπλοκες απ' όσο παρουσιάστηκε, γεγονός που οφείλεται

στα επιμέρους στάδια της συνολικής αντίδρασης αλλά και σε προϊόντα που δε λήφθηκαν υπόψιν κατά τη μοντελοποίηση του συστήματος.

Το χλώριο που παράγεται στην άνοδο συμμετέχει σε πολλές αντιδράσεις που συμβαίνουν παράλληλα, γεγονός που καθιστά δύσκολη την ακριβή μοντελοποίηση της χημείας του. Στην άνοδο το αέριο χλώριο που παράγεται, διαλύεται μερικώς στο νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Επιπλέον, το χλώριο που βρίσκεται στην υδατική φάση υδρολύεται:



Επειδή το υποχλωριώδες οξύ ( $\text{HClO}$ ) είναι ασταθές, ένα μέρος του διασπάται σε:



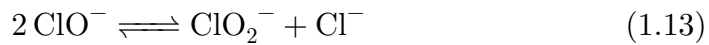
Στον κύριο όγκο του διαλύματος τα υποχλωριώδη ανιόντα οξειδοανάγονται:



Η αντίδραση 1.11 ευνοείται θερμοδυναμικά, με σταθερά ισορροπίας της τάξης του  $10^{27}$ , παρόλα αυτά κινητικά ευνοείται μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο σχηματισμός υπερχλωρικών ανιόντων ( $\text{ClO}_4^-$ ) δεν ευνοείται κινητικά ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, αν και η σταθερή ισορροπίας της αντίδρασης είναι της τάξης του  $10^{29}$ :



Ούτε ο σχηματισμός χλωριώδων ανιόντων ( $\text{ClO}_2^-$ ) ευνοείται σε σχέση με το σχηματισμό ( $\text{ClO}_3^-$ ), καθώς αν και έχει μεγάλη σταθερή ισορροπίας- της τάξης του  $10^7$ - αυτή είναι πολύ μικρότερη της αντίστοιχης του ( $\text{ClO}_3^-$ ):



Συνοψίζοντας όσα έχουν αναλυθεί παραπάνω, από τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, τελικά τα κύρια προϊόντα στο διάλυμα- που περιέχουν μέρος του χλωρίου που έχει παραχθεί- είναι τα υποχλωριώδη ( $\text{ClO}^-$ ) και τα χλωρικά ( $\text{ClO}_3^-$ ) ανιόντα [21, 22]. Το υποχλωριώδες ανιόν ( $\text{ClO}^-$ ) μπορεί να σχηματιστεί σε υποχλωριώδες νάτριο, δηλαδή το ενεργό συστατικό της χλωρίνης:



Το υποχλωριώδες νάτριο είναι γνωστό για τις απολυμαντικές και αντιμικροβιακές του ιδιότητες [23]. Ως εκ τούτου, σε μεγάλες συγκεντρώσεις ενεργού

χλωρίου, μπορεί να επηρεαστεί αρνητικά η βιοποικιλότητα στην περιοχή του κόλπου, καθώς οι συνθήκες χαμηλού pH δε θα είναι βιώσιμες για αρκετά θαλάσσια πλάσματα [7]. Η τοπική μείωση του pH, πέραν της επίδρασης στο περιβάλλον του κόλπου, επηρεάζει και τα ηλεκτρόδια, καθιστώντας τα, έτσι, περισσότερο επιρρεπή σε διάβρωση.

Από την άλλη, στην καθοδική λειτουργία των ηλεκτροδίων, λόγω της παραγωγής υδροξυλίων το pH κοντά στα ηλεκτρόδια αυξάνει. Μέρος του αερίου υδρογόνου διαλύεται στο νερό.



Επιπλέον, μπορεί να σχηματιστεί καυστικό νάτριο:

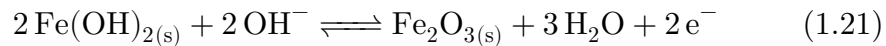
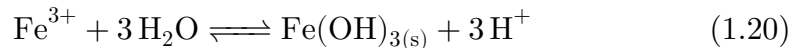
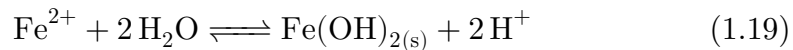


Τέλος, το βασικό περιβάλλον που δημιουργείται, μπορεί να οδηγήσει στην καταβύθιση αλάτων ή την προσκόλλησή τους στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η σημασία αυτού, με τη σειρά του, είναι η μείωση της ελεύθερης ηλεκτροδιακής επιφάνειας που αντιδρά, ενώ στην πράξη τα άλατα αυτά δεν επηρεάζουν με χημικό τρόπο το ηλεκτρόδιο [7].

Όσον αφορά το ηλεκτρόδιο- με δεδομένο ότι υπάρχουν περιοχές του που το film  $\text{SiO}_2$  έχει διαλυθεί- λόγω ηλεκτροδιάλυσης, μέρος του σιδήρου που περιέχεται στο ηλεκτρόδιο μπορεί να βρεθεί ως ιόν στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα:



Τα ιόντα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου με τη σειρά τους μπορούν να μετατραπούν στα αντίστοιχα υδροξείδια:



Τα στερεά προϊόντα που σχηματίζονται αποτελούν την ονομαζόμενη “σκουριά” και αλλοιώνουν την επιφάνεια του μετάλλου.

## 1.5 Δευτεροταγής Κατανομή Ρεύματος

Η δευτεροταγής κατανομή ρεύματος αγνοεί την κίνηση του ρευστού και τη διάχυση των σωματιδίων. Λαμβάνεται υπόψιν μόνο η κίνηση των σωματιδίων

λόγω ηλεκτρικού πεδίου και θεωρείται ότι ο ηλεκτρολύτης είναι ένα συνεχές μέσο σταθερής αγωγιμότητας. Επιπλέον, στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος, δε λαμβάνεται υπόψιν το ενδεχόμενο η διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου να φορτίζεται ή να εκφορτίζεται. Με ηλεκτροχημικούς όρους, θεωρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος του ηλεκτροδίου δεν περιλαμβάνει χωρητικές πυκνότητες ρεύματος, αν και στην πράξη λαμβάνει χώρα και αυτό το φαινόμενο [24].

### 1.5.1 Μοντελοποίηση δευτεροταγούς κατανομής

Εφόσον το ηλεκτρολυτικό διάλυμα βρίσκεται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, τα ιόντα του διαλύματος θα κινούνται είτε προς την άνοδο είτε προς την κάθοδο, αναλόγως του φορτίου τους. Η ροή λόγω ηλεκτρομεταφοράς  $\mathbf{j}_k$  είναι:

$$\mathbf{j}_k = -z_k F u_k c_k \nabla \Phi \quad (1.22)$$

Ο ηλεκτρολύτης θεωρείται ότι έχει σταθερή αγωγιμότητα  $\sigma$  και ισχύει ο νόμος του Ohm, λόγω απουσίας φαινομένων μεταφοράς μάζας και συναγωγής ρευστού.

$$i_1 = -z_k^2 F^2 u_k c_k \nabla \Phi = -\sigma \nabla \Phi_1 \quad (1.23)$$

Πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου πραγματοποιούνται οι ετερογενείς ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, με τα ιόντα που υπάρχουν στον ηλεκτρολύτη να αντιδρούν. Για το ηλεκτρόδιο ισχύει:

$$i = \sum_{k=1}^k i_k \quad (1.24)$$

Όπου  $k$  είναι τα χημικά είδη που συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Επίσης, για το ρεύμα του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη ισχύει:

$$\mathbf{i}_1 \cdot \mathbf{n} = i \quad (1.25)$$

Εάν υπάρχει σύνορο που λειτουργεί ως μόνωση, δηλαδή δεν διαρρέεται από ρεύμα, ισχύει ότι:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_1 = 0 \quad (1.26)$$

### 1.5.2 Κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

Οι αντιδράσεις που μελετώνται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας θεωρείται ότι ακολουθούν κινητικές Tafel:

$$i_{Cl} = i_{Cl}^0 10^{\frac{\eta_{Cl}}{\beta_{Cl}}} \quad (1.27)$$

$$i_O = i_O^0 10^{\frac{\eta_O}{\beta_O}} \quad (1.28)$$

$$i_H = -i_H^0 10^{-\frac{\eta_H}{\beta_H}} \quad (1.29)$$

Για καθεμιά από τις παραπάνω αντιδράσεις, ισχύει:

$$\eta_{Cl} = E - E_{eq,Cl} \quad (1.30)$$

$$\eta_O = E - E_{eq,O} \quad (1.31)$$

$$\eta_H = E - E_{eq,H} \quad (1.32)$$

Κατά τη λειτουργία των ηλεκτροδίων, παράγονται τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης. Συνεπώς, είναι χρήσιμο να υπολογιστούν και οι ποσότητες των προϊόντων. Στην περίπτωση που μελετάται, το ρεύμα που επιβάλλεται στο σύστημα είναι σταθερό κάθε στιγμή, οπότε με την εφαρμογή του νόμου του Faraday υπολογίζονται οι αντίστοιχες ποσότητες.

Η ποσότητα χλωρίου που παράγεται ανά μονάδα χρόνου είναι:

$$\frac{n_{Cl_2}}{t} = \frac{-\nu_{Cl_2} i_{Cl} S}{nF} \quad (1.33)$$

όπου  $n=2$  για το χλώριο και  $S$  είναι η επιφάνεια του ενός ηλεκτροδίου.

$$S = 2\pi r_{el} d \quad (1.34)$$

Αντίστοιχα, η ποσότητα οξυγόνου ανά μονάδα χρόνου:

$$\frac{n_{O_2}}{t} = \frac{-\nu_{O_2} i_O S}{nF} \quad (1.35)$$

όπου  $n=4$  για το οξυγόνο και  $S$  όπως υπολογίζεται μέσω της Εξ. 1.34.

Τέλος, η ποσότητα υδρογόνου:

$$\frac{n_{H_2}}{t} = \frac{-\nu_{H_2} i_H S}{nF} \quad (1.36)$$

όπου  $n=2$  για το υδρογόνο και  $S$  όπως υπολογίζεται μέσω της Εξ. 1.34.

Οι Εξ. 1.33, Εξ. 1.35 και Εξ. 1.36 υπολογίζουν την παραγωγή  $Cl_2$ ,  $O_2$  και  $H_2$ , αντίστοιχα, σε μονάδες mol/s. Εάν τα αέρια προϊόντα θεωρηθούν ιδανικά αέρια, τότε σε συνθήκες θερμοκρασίας  $25^\circ C$  και πίεσης 1 atm, το 1 mol ιδανικού αερίου καταλαμβάνει όγκο:

$$V_m = \frac{nRT}{p} = 24.466 \text{ L} \quad (1.37)$$

Πολλαπλασιάζοντας τις Εξ. 1.33, Εξ. 1.35 και Εξ. 1.36 με 24.466 L/mol (Εξ. 1.37), υπολογίζονται οι ποσότητες αερίων  $Cl_2$ ,  $O_2$  και  $H_2$  σε μονάδες L/s.



### 1.5.3 Επίλυση του νόμου του Ohm στον ηλεκτρολύτη σε ημικυκλική γεωμετρία

Επιλύεται ο νόμος του Ohm εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, θεωρώντας μια ανοδική δράση:

$$i = -\sigma \nabla \Phi \quad (1.38)$$

Στην ημικυκλική γεωμετρία είναι δυνατόν να υπολογιστεί και αναλυτικά η κατανομή του δυναμικού. Εφόσον υπάρχει συμμετρία, το πρόβλημα μπορεί να εκφραστεί ως προς την ακτινική απόσταση  $r$ . Οπότε, ο νόμος του Ohm γίνεται:

$$i = -\sigma \frac{d\Phi}{dr} \quad (1.39)$$

Το ημικυκλικό ηλεκτρόδιο διαρρέεται από πυκνότητα ρεύματος:

$$i = \frac{I_{\text{tot}}}{\pi r_{\text{el}} d} \quad (1.40)$$

Συνεπώς:

$$\frac{I_{\text{tot}}}{\pi r_{\text{el}} d} = -\sigma \frac{d\Phi}{dr} \quad (1.41)$$

Ολοκληρώνοντας προκύπτει η έκφραση του δυναμικού:

$$\Phi(r) = -\frac{I_{\text{tot}}}{\pi d \sigma} \ln(r) + c \quad (1.42)$$

Για μια απόσταση  $r_0$  ισχύει ότι:

$$\Phi(r_0) = -\frac{I_{\text{tot}}}{\pi d \sigma} \ln(r_0) + c \Leftrightarrow c = \Phi(r_0) + \frac{I_{\text{tot}}}{\pi d \sigma} \ln(r_0) \quad (1.43)$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. 1.43 στην Εξ. 1.42 προκύπτει:

$$\Phi(r) = \Phi(r_0) + \frac{I_{\text{tot}}}{\pi d \sigma} \ln\left(\frac{r_0}{r}\right) \quad (1.44)$$

Επιπλέον, λαμβάνεται μια απόσταση αναφοράς στην οποία το δυναμικό ισούται με 0. Έστω ότι σε  $r=1$ ,  $\Phi=0$ :

$$\Phi(1) = \Phi(r_0) + \frac{I_{\text{tot}}}{\pi d \sigma} \ln(r_0) \Leftrightarrow \Phi(r_0) = -\frac{I_{\text{tot}}}{\pi d \sigma} \ln(r_0) \quad (1.45)$$

Τέλος, για την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου ισχύει:

$$\mathcal{E}(r) = -\frac{d\Phi(r)}{dr} \Leftrightarrow \mathcal{E}(r) = \frac{I_{\text{tot}}}{\pi d \sigma} \frac{1}{r} \quad (1.46)$$

Στην περίπτωση μιας καθοδικής δράσης, τα αποτελέσματα των Εξ. 1.44 και Εξ. 1.46 έχουν αντίθετο πρόσημο και γίνονται:

$$\Phi(r) = \Phi(r_0) + \frac{I_{\text{tot}}}{\pi d \sigma} \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) \quad (1.47)$$

$$\mathcal{E}(r) = -\frac{I_{\text{tot}}}{\pi d \sigma} \frac{1}{r} \quad (1.48)$$

## 1.6 Τριτοταγής Κατανομή Ρεύματος

Η τριτοταγής κατανομή ρεύματος, πέραν της ηλεκτρομεταφοράς, λαμβάνει υπόψιν τη διάχυση των σωματιδίων εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, αλλά και τη συναγωγή του ρευστού, δηλαδή την κίνησή του. Όπως και στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος, δε λαμβάνονται υπόψιν χωρητικές πυκνότητες ρεύματος.

### 1.6.1 Μοντελοποίηση τριτοταγούς κατανομής

Όταν λαμβάνονται υπ'όψιν η ηλεκτρομεταφορά, η διάχυση και η συναγωγή, η ροή ιόντων τύπου  $k$  είναι:

$$\mathbf{j}_k = -z_k F u_k c_k \nabla \Phi - D_k \nabla c_k + c_k \mathbf{v} \quad (1.49)$$

Στην Εξ. 1.49 ο πρώτος όρος στο δεξί μέλος είναι ο όρος της ηλεκτρομεταφοράς, ο δεύτερος της διάχυσης και ο τρίτος της συναγωγής. Παράλληλα, διατηρείται η μάζα κάθε συστατικού κάθε χρονική στιγμή:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_k \quad (1.50)$$

Ακόμη, στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος θεωρείται ότι ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας:

$$\sum_{k=1}^N z_k c_k = 0 \quad (1.51)$$

Το ρεύμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης εξαρτάται από την ταχύτητα που φτάνουν τα αντιδρώντα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, οπότε ισχύει:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_k = \frac{\nu_k \dot{i}_k}{nF} \quad (1.52)$$

Σε αυτό το σημείο πρέπει να οριστεί τι θεωρείται ως μόνιμη κατάσταση σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, στο οποίο επιβάλλεται διαφορά δυναμικού ή ρεύμα (ηλεκτρολυτικό κελί). Σε αυτή την περίπτωση, η μόνιμη κατάσταση σημαίνει σταθερή τιμή στο ρυθμό παραγωγής ή κατανάλωσης, δηλαδή σταθερή τιμή ρεύματος των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, και όχι σταθερές συγκεντρώσεις [25]. Τέλος, θεωρείται ότι σε άπειρη απόσταση οι συγκεντρώσεις των ιόντων τύπου  $k$  είναι ίσες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος.

### 1.6.2 Κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

Οι κινητικές που λαμβάνονται κατά την επίλυση της τριτοταγούς κατανομής ρεύματος είναι ελαφρώς διαφορετικές. Στην περίπτωση της οξείδωσης των χλωριόντων η κινητική που λαμβάνεται είναι:

$$i_{\text{Cl}} = \frac{c_{\text{Cl}}}{c_{\text{Cl,bulk}}} i_{\text{Cl}}^0 10^{\frac{\eta_{\text{Cl}}}{\beta_{\text{Cl}}}} \quad (1.53)$$

Για την οξείδωση και την αναγωγή του νερού, λαμβάνονται οι κινητικές που αναφέρονται στις κινητικές της δευτεροταγούς κατανομής ρεύματος, στο Κεφ. 1.5.2. Ισχύουν δηλαδή οι Εξ. 1.28 και Εξ. 1.29, αντίστοιχα:

$$i_{\text{O}} = i_{\text{O}}^0 10^{\frac{\eta_{\text{O}}}{\beta_{\text{O}}}}$$

$$i_{\text{H}} = -i_{\text{H}}^0 10^{-\frac{\eta_{\text{H}}}{\beta_{\text{H}}}}$$

Για τις υπερτάσεις ισχύουν οι Εξ. 1.30 , Εξ.1.31 και Εξ.1.32:

$$\eta_{\text{Cl}} = E - E_{\text{eq,Cl}}$$

$$\eta_{\text{O}} = E - E_{\text{eq,O}}$$

$$\eta_{\text{H}} = E - E_{\text{eq,H}}$$



## Κεφάλαιο 2

# Προσέγγιση ρεαλιστικής γεωμετρίας

Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, ένα υποθαλάσσιο σύστημα HVDC συνηθίζεται να είναι τύπου Pond. Αυτό σημαίνει ότι η σειρά θαλάσσιων ηλεκτροδίων τοποθετείται εντός ενός κόλπου, ενώ παράλληλα προστατεύεται από ένα τεχνητό φράγμα.

Η προσομοίωση ενός τέτοιου χώρου, που περιέχει έναν κόλπο, ένα φράγμα, και συνάμα τα ηλεκτρόδια που απαρτίζουν το εφεδρικό σύστημα μεταφοράς ρεύματος, είναι πολύπλοκη. Προκειμένου να επιλεγεί μια γεωμετρία και ένα μοντέλο που να περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια το πρόβλημα που μελετάται, έχουν δοκιμαστεί διαφορετικά σενάρια με σκοπό την εύρεση εκείνου που ανταποκρίνεται περισσότερο στη φυσική του προβλήματος.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, εξετάζεται η περίπτωση βλάβης σε έναν από τους δύο κλάδους στο σύστημα των αγωγών μεταφοράς ρεύματος, προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά των ηλεκτροδίων, δηλαδή η εφεδρική λειτουργία του HVDC συστήματος. Η κανονική λειτουργία, στην οποία τα ηλεκτρόδια διαρρέονται από μικρό ρεύμα σε σχέση με το ονομαστικό ρεύμα, δεν εξετάζεται.

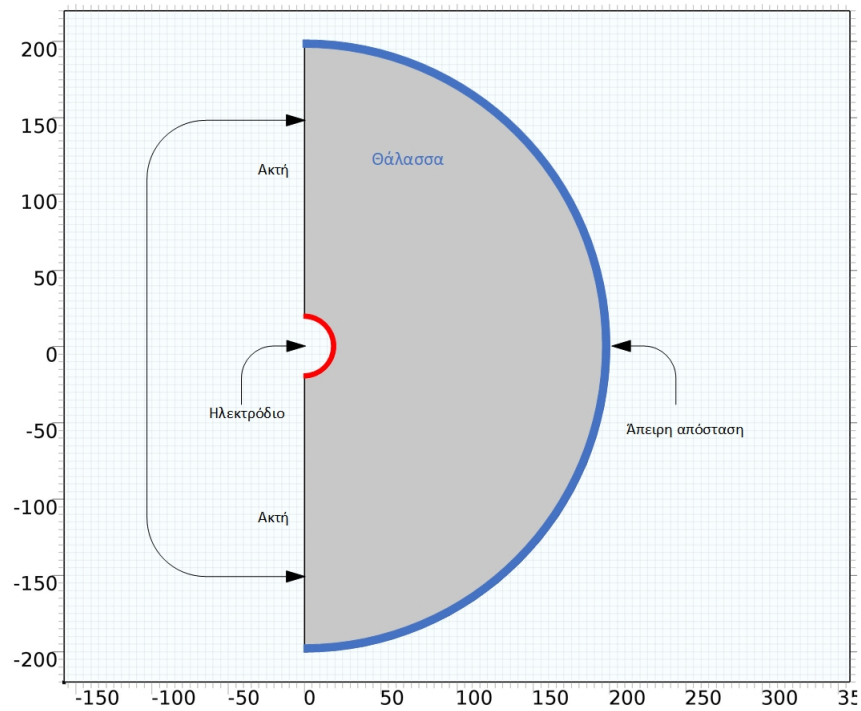
Δοκιμές έχουν γίνει στα εξής:

1. Μοντελοποίηση άπειρης απόστασης,
2. Μοντελοποίηση φράγματος,
3. Σχετική θέση ηλεκτροδίων ως προς το φράγμα.

## 2.1 Μοντελοποίηση άπειρης απόστασης

Σε αντίθεση με έναν αντιδραστήρα ή ένα ηλεκτροχημικό κελί, τα οποία έχουν πεπερασμένες διαστάσεις και συνεπώς μπορούν να μοντελοποιηθούν σε πραγματικές διαστάσεις, η μοντελοποίηση ενός ολόκληρου κόλπου και της θάλασσας, που πρακτικά έχει άπειρη διάσταση, είναι δύσκολο να γίνει, καθώς θα πρέπει να βρεθεί ένας τρόπος ώστε η άπειρη διάσταση της θάλασσας να γίνει πεπερασμένη. Προφανώς, όσο πιο μεγάλες αποστάσεις λαμβάνονται στην προσομοίωση της θάλασσας, τόσο πιο ακριβή θα είναι τα αποτελέσματα που εξάγονται, τουλάχιστον ως προς το κομμάτι της άπειρης απόστασης. Από την άλλη, μια τεράστια σε διαστάσεις γεωμετρία θα απαιτούσε πολύ χρόνο για να επιλυθεί σωστά.

Για το λόγο αυτό επιλέγεται μια απόσταση η οποία οριοθετεί το χωρίο που επιλύεται, χωρίς όμως να επηρεάζει τη λύση. Η απόσταση αυτή συμβολίζεται ως  $r_{inf}$  και πρόκειται για την ακτίνα του ημικυκλικού χωρίου της θάλασσας, που έχει διάσταση 200 m. Η απόσταση αυτή επιλέγεται έτσι, ώστε να μπορούν να εξαχθούν αποτελέσματα για μια μεγάλη απόσταση. Θα μπορούσε να ληφθεί και κάποια άλλη, μεγαλύτερη. Αυτό θα σήμαινε μεν μεγαλύτερη ακρίβεια στον υπολογισμό της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου σε μεγάλες αποστάσεις, για το ίδιο πλέγμα δε, θα σήμαινε μικρότερη ακρίβεια στη λύση, καθώς θα μεγάλωνε το μέγεθος των κόμβων επίλυσης. Τόσο σε αυτή τη γεωμετρία, όσο και σε εκείνες που θα μελετηθούν παρακάτω, θεωρείται ότι η επαφή με την ακτή λειτουργεί ως μόνωση και δεν επιτρέπει τη διέλευση του ρεύματος. Στην πραγματικότητα πρόκειται για το χειρότερο δυνατό σενάριο, καθώς το ρεύμα μπορεί μεν να διέλθει από το χώμα, αλλά αυτό γίνεται με πολύ μεγάλη αντίσταση, αφού η αγωγιμότητα του χώματος είναι σημαντικά μικρότερη από την αγωγιμότητα του θαλασσινού νερού. Συγκεκριμένα, η τιμή της αγωγιμότητας του θαλασσινού νερού λήφθηκε ως 5 S/m [26], ενώ οι τιμές της αγωγιμότητας του χώματος κυμαίνονται συνήθως από 0.001 S/m έως 0.1 S/m [7]. Αξίζει να σημειωθεί ότι για το θαλασσινό νερό λαμβάνεται μια μεγάλη τυπική τιμή αγωγιμότητας. Σε κάθε περίπτωση, αυτή εξαρτάται άμεσα από το είδος και τις συγκεντρώσεις των συστατικών που περιέχει το νερό.



Σχήμα 2.1: Αρχική ημικυκλική γεωμετρία. Με κόκκινη γραμμή απεικονίζεται το ημικυκλικό ηλεκτρόδιο ακτίνας 20 m, με μπλε το σύνορο της άπειρης απόστασης ακτίνας 200 m, με μαύρη η ακτή που δρα ως μόνωση, ενώ γκρι είναι το χωρίο της θάλασσας (ηλεκτρολύτης)

Σε πρώτη φάση, ο στόχος της διερεύνησης είναι ο προσδιορισμός μίας απλής γεωμετρίας που προσεγγίζει και την πραγματική. Παράλληλα, καθώς το υλικό που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί δεν αποτελεί την πρώτη προτεραιότητα της μελέτης, και επιπλέον, επειδή οι κινητικές σταθερές για το HSCI δεν έχουν εντοπιστεί στη βιβλιογραφία, επιλέγεται να γίνει χρήση ήδη γνωστών σταθερών για τα ηλεκτρόδια, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πιν. 2.1. Συγκεκριμένα αυτές αφορούν το εμπορικό ηλεκτρόδιο DSA, το οποίο έχει μελετηθεί παλαιότερα σε πλαίσια διπλωματικών εργασιών [27]. Έτσι, δεν έχει νόημα η μελέτη άλλων στοιχείων πέρα από τις κατανομές δυναμικού και έντασης ηλεκτρικού πεδίου και γι' αυτό δεν παρατίθενται κατανομές ρευμάτων. Τέλος, καθ' όλη τη διερεύνηση σε αυτό το κεφάλαιο, επιλύεται το πρόβλημα με τη χρήση της δευτεροταγούς κατανομής ρεύματος. Η προσέγγιση αυτή επιλέγεται καθώς, αν και πιο απλή- όσον αφορά τις εξισώσεις που επιλύονται- είναι γρήγορη και δίνει μια πολύ ικανοποιητική πρώτη προσέγγιση της πραγματικότητας.

Πίνακας 2.1: Πίνακας κινητικών σταθερών για ηλεκτρόδιο τύπου DSA [27]

Αντίδραση	$i^0$ (A/m <sup>2</sup> )	$\beta$ (V)
Οξειδωση Cl <sup>-</sup>	64.7	0.039
Οξειδωση H <sub>2</sub> O	0.0247	0.209
Αναγωγή H <sub>2</sub> O	0.115	0.194

Στο σύνορο του χωρίου που επιλύεται, στην απόσταση  $r_{\text{inf}}$  μπορεί να επιλεγεί μια συνοριακή συνθήκη η οποία ορίζει ένα δυναμικό αναφοράς στο “άπειρο” ή μια συνοριακή συνθήκη που θα λέγεται εφεξής “Infinite Electrolyte” (“Άπειρος Ηλεκτρολύτης”) και είναι μια προσπάθεια προσέγγισης της άπειρης απόστασης. Η συνοριακή αυτή συνθήκη αναπτύσσεται περαιτέρω στην Υποενότητα 2.1.2.

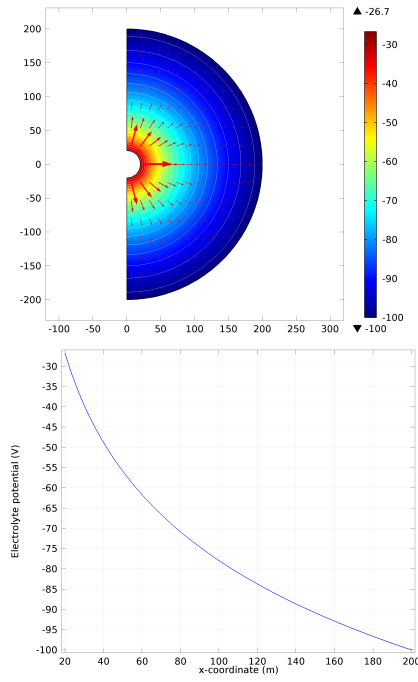
Αρχικά, θα μελετηθεί μια απλή ημικυκλική γεωμετρία ως μια πρώτη προσέγγιση της ρεαλιστικής γεωμετρίας. Προσομοιάζεται ένα μεγάλο σε διαστάσεις ημικυκλικό ηλεκτρόδιο, η θάλασσα και η άπειρη απόσταση, ενώ η ημικυκλική αυτή γεωμετρία έχει θεωρηθεί λόγω του κόλπου. Για αυτή τη γεωμετρία έχει βρεθεί και η αναλυτική έκφραση του δυναμικού, που περιγράφεται στην Εξ. 1.44, η σύγκριση με την οποία πρόκειται να επιτρέψει την επιλογή της πιο ακριβούς μοντελοποίησης για την άπειρη απόσταση, εκείνης, δηλαδή, που πρόκειται να εξυπηρετήσει καλύτερα τους σκοπούς της παρούσας εργασίας.

Η γεωμετρία που μελετάται απεικονίζεται στο Σχ. 2.1 και αποτελείται από ένα ημικυκλικό ηλεκτρόδιο ακτίνας  $r_{\text{el}}=20$  m και έναν ημικυκλικό δακτύλιο ηλεκτρολύτη.

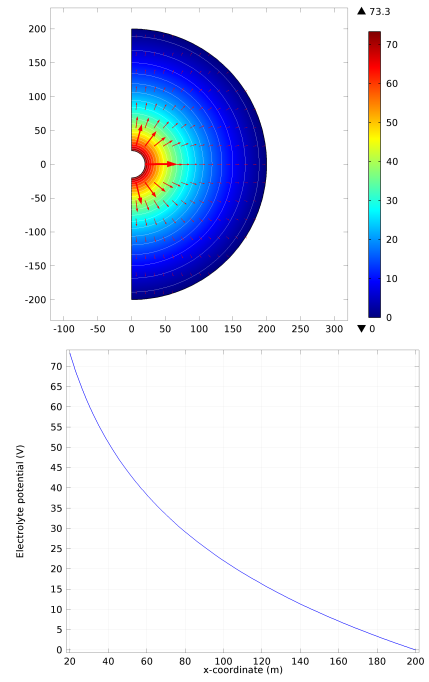


### 2.1.1 Συνοριακή συνθήκη δυναμικού αναφοράς $\Phi_{\text{bnd}}$

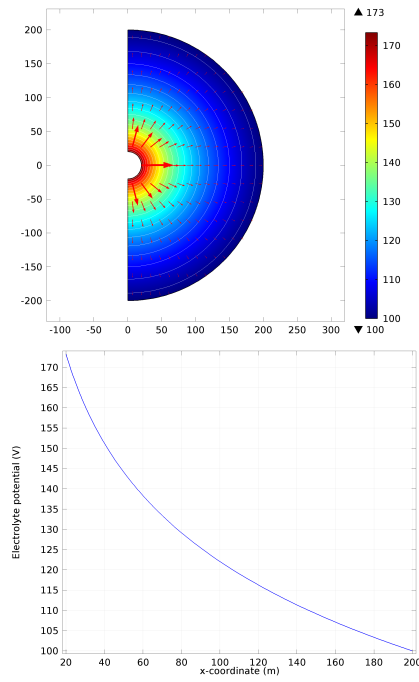
Πρώτα εξετάζεται η επιλογή δυναμικού αναφοράς στην άπειρη απόσταση. Σε αυτή την περίπτωση επιλέγεται να επιλυθεί η δευτεροταγής κατανομή ρευμάτων για τρεις τιμές δυναμικού αναφοράς,  $\Phi_{\text{bnd}}$ , για -100 V, 0 V και 100 V. Και για τις τρεις τιμές δυναμικού αναφοράς ελέγχεται η κατανομή του δυναμικού στο χωρίο, καθώς επίσης και η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του x-άξονα, για τιμή συνολικού ρεύματος  $I_{\text{tot}}=1000$  A, όπως φαίνεται στο Σχ.2.2.



( $\alpha'$ )  $\Phi_{\text{bnd}} = -100 \text{ V}$

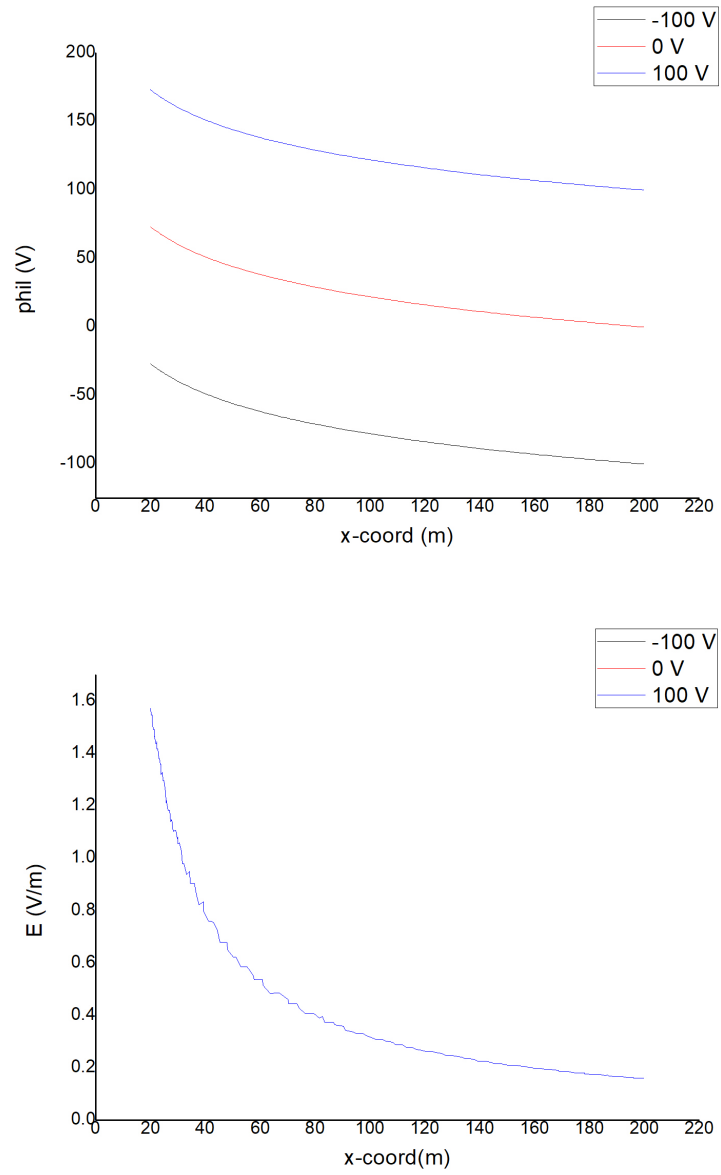


( $\beta'$ )  $\Phi_{\text{bnd}} = 0 \text{ V}$



( $\gamma'$ )  $\Phi_{\text{bnd}} = 100 \text{ V}$

Σχήμα 2.2: Κατανομή δυναμικού στην ημικυκλική γεωμετρία και κατανομή δυναμικού στον άξονα συμμετρίας  $y=0$  για  $I_{\text{tot}}=1000 \text{ A}$  στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος για  $\Phi_{\text{bnd}}$  -100 V ( $\alpha'$ ), 0 V ( $\beta'$ ) και 100 V ( $\gamma'$ )



Σχήμα 2.3: Κατανομή δυναμικού στον άξονα συμμετρίας  $y=0$  (πάνω) και ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στον άξονα συμμετρίας  $y=0$  (κάτω), για  $\Phi_{\text{bnd}}$  -100 V, 0 V και 100 V και  $I_{\text{tot}}=1000$  A

Παρατηρείται ότι και στις τρεις περιπτώσεις που απεικονίζονται στο Σχ. 2.3, σε καθεμιά από τις οποίες επιβάλλεται διαφορετική τιμή δυναμικού στο εξωτερικό σύνορο, η λύση πρακτικά δε μεταβάλλεται. Όπως ήταν αναμενόμενο, η τιμή αναφοράς μεταβάλλει τις τιμές δυναμικού και όχι τη διαφορά δυναμικού, που παίζει ρόλο στην εξέλιξη των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα. Γι' αυτό άλλωστε και οι τρεις καμπύλες στο διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου- απόστασης, συμπίπτουν. Τόσο η κατανομή δυναμικού όσο και η ένταση ηλεκτρικού πεδίου έχουν τη μορφή που περιγράφουν οι Εξ. 1.44 και Εξ. 1.46, αντίστοιχα.

### 2.1.2 Συνοριακή συνθήκη Infinite Electrolyte

Κατόπιν, στην ίδια γεωμετρία, στο εξωτερικό σύνορο- δηλαδή στην άπειρη απόσταση- εφαρμόζεται η συνοριακή συνθήκη του Infinite Electrolyte.

Η ομοιότητα αυτής της συνθήκης με εκείνη της επιβολής δυναμικού αναφοράς στην άπειρη απόσταση έγκειται στο ότι και εδώ επιλέγεται μια συνθήκη στο άπειρο, και επιλέγεται να είναι το δυναμικό του ηλεκτρολύτη,  $\Phi$ . Χάριν ευκολίας, αυτό επιλέγεται να είναι ίσο με 0 V, εφόσον αποδείχθηκε ότι η τιμή αυτή καθ' αυτή δεν παίζει ρόλο. Η διαφορά του Infinite Electrolyte, είναι ότι πέραν της συνθήκης στο άπειρο, επιλύει και την εξίσωση Laplace πάνω στο σύνορο που επιβάλλεται αλλά και πέρα από αυτό:

$$\nabla^2 \Phi = 0$$

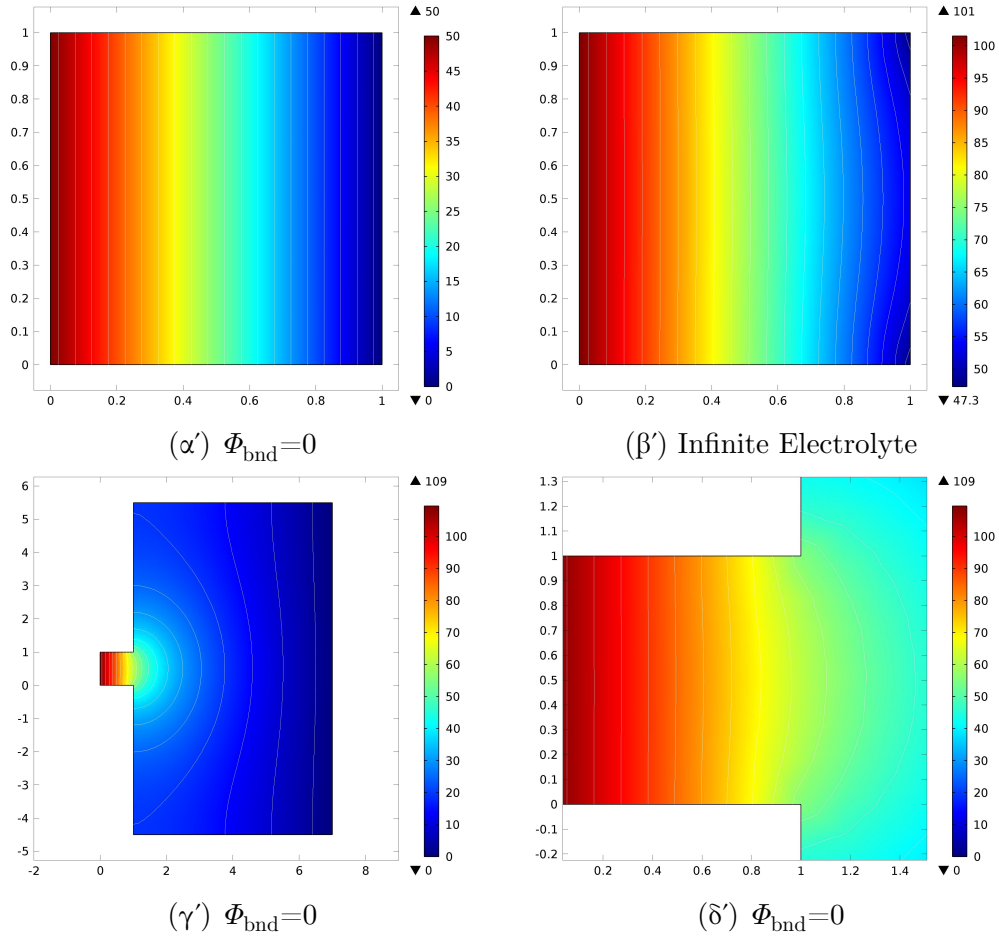
Ουσιαστικά, επιλύονται οι δύο παρακάτω εξισώσεις:

$$\nabla i = 0$$

$$i = -\sigma \nabla \Phi$$

Επιπλέον, επιλέγεται ένας άξονας συμμετρίας που έχει το ρόλο της απόστασης που εκτείνεται απείρως. Ουσιαστικά, με τη χρήση της συνοριακής συνθήκης λαμβάνεται μια περισσότερο ρεαλιστική λύση σε πεπερασμένη γεωμετρία, σε σχέση με την απλή επιβολή δυναμικού στην άπειρη απόσταση.

Προκειμένου να γίνει ευκολότερα αντιληπτή η συνοριακή συνθήκη Infinite Electrolyte, παρατίθεται ένα απλό παράδειγμα. Ως γεωμετρία λαμβάνεται ένα τετράγωνο πλευράς 1 m, του οποίου η δεξιά πλευρά λειτουργεί ως άπειρη απόσταση, η αριστερή πλευρά ως ηλεκτρόδιο, στο οποίο γίνεται μια απλή ανοδική δράση που ακολουθεί κινητική τύπου Tafel ενώ η πάνω και η κάτω πλευρά λειτουργούν ως μονώσεις. Επιπλέον μελετάται μια ακόμη γεωμετρία, που αποτελείται από το τετράγωνο πλευράς 1 m και εκτείνεται σε μεγαλύτερη απόσταση. Οι γεωμετρίες αυτές φαίνονται στο Σχ. 2.4.

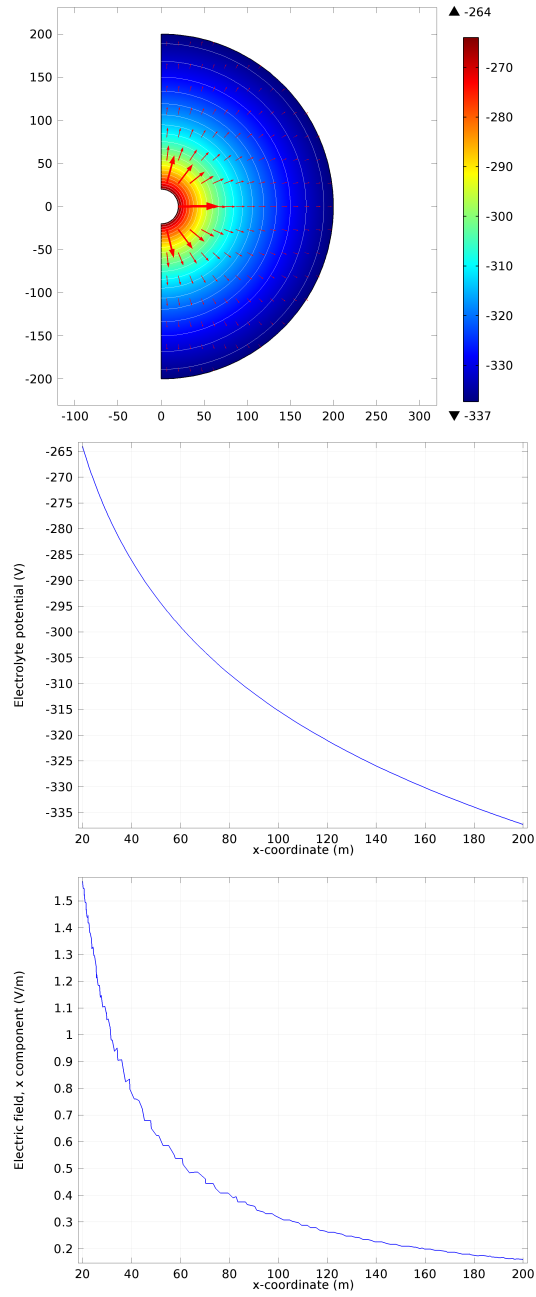


Σχήμα 2.4: Κατανομή δυναμικού σε απλή τετραγωνική γεωμετρία 1x1 για  $\Phi_{\text{bnd}}=0$  (α') και για Infinite Electrolyte (β') και επέκταση της γεωμετρίας 1x1 με  $\Phi_{\text{bnd}}=0$  στο δεξί άκρο του μεγάλου ορθογωνίου (γ') και εστίαση στο αντίστοιχο 1x1 τετράγωνο της επεκταμένης γεωμετρίας (δ')

Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.4, στην περίπτωση που επιβάλλεται συνοριακή συνθήκη δυναμικού στο άπειρο (α'), το δεξί άκρο λειτουργεί ως μόνωση, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ομογενές πεδίο. Με την επιβολή συνθήκης Infinite Electrolyte (β'), φαίνεται ότι στο δεξί άκρο οι δυναμικές γραμμές αποκλίνουν, σαν να υπάρχει μια γεωμετρία στη συνέχεια, που εκτείνεται σε μεγαλύτερη απόσταση. Στην περίπτωση της επέκτασης του 1x1 τετραγώνου με επιβολή δυναμικού στη δεξιά πλευρά του μεγάλου ορθογωνίου (γ'), φαίνεται ότι οι δυναμικές γραμμές αποκλίνουν όταν συναντούν το μεγαλύτερης πλευράς ορθογώνιο, ενώ όσο μεγαλώνει η απόσταση το πεδίο τείνει ξανά να γίνει ομογενές. Πράγματι, εάν εστιάσει κανείς στην περιοχή που αποτελεί το αρχικό τετράγωνο (δ'), διαπιστώνεται ότι οι δυναμικές γραμμές έχουν την

ίδια παραμόρφωση που είχαν και στη μικρή γεωμετρία με τη συνθήκη Infinite Electrolyte. Γίνεται λοιπόν εμφανές ότι η συνθήκη Infinite Electrolyte δίνει στη λύση του προβλήματος περισσότερη ακρίβεια από τη συνθήκη δυναμικού και μάλιστα σε μικρότερη γεωμετρία.

Επιστρέφοντας στον έλεγχο της συνθήκης Infinite Electrolyte στην ημικυκλική γεωμετρία του Σχ.2.1, που μελετάται σε αυτήν την Υποενότητα, αλλά και στις γεωμετρίες που θα μελετηθούν παρακάτω, σημειώνεται ότι ο άξονας συμμετρίας είναι ο οριζόντιος άξονας,  $y=0$ . Για αυτή τη γεωμετρία, στο Σχ. 2.5 παρατίθενται τα διαγράμματα κατανομής δυναμικού και έντασης ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 2.5: Κατανομή δυναμικού στην ημικυκλική γεωμετρία (πάνω), κατανομή δυναμικού στον άξονα συμμετρίας  $y=0$  (μέση) και ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στον άξονα συμμετρίας  $y=0$  (κάτω), για Infinite Electrolyte και  $I_{\text{tot}}=1000$  A

Όταν χρησιμοποιείται η συνθήκη Infinite Electrolyte, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται δεν αποκλίνουν ποιοτικά από αυτά που παράγονται και αναλυτικά από τις Εξ. 1.44 και Εξ. 1.46.

Τόσο όταν χρησιμοποιείται η συνθήκη τιμής δυναμικού  $\Phi_{\text{bnd}}$ , όσο και η συνθήκη Infinite Electrolyte, ποιοτικά οι λύσεις δεν αλλάζουν, αλλά συνάδουν με τη λύση που λαμβάνεται και αναλυτικά. Παρόλα αυτά, για την προσομοίωση του συστήματος, επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί η οριακή συνθήκη Infinite Electrolyte γιατί αφενός περιλαμβάνει και την επίλυση της εξίσωσης Laplace που ισχύει στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος και αφετέρου μπορεί να προσομοιάσει με ακρίβεια τη φυσική ενός μεγαλύτερου χωρίου σε ένα μικρότερο.

## 2.2 Μοντελοποίηση φράγματος

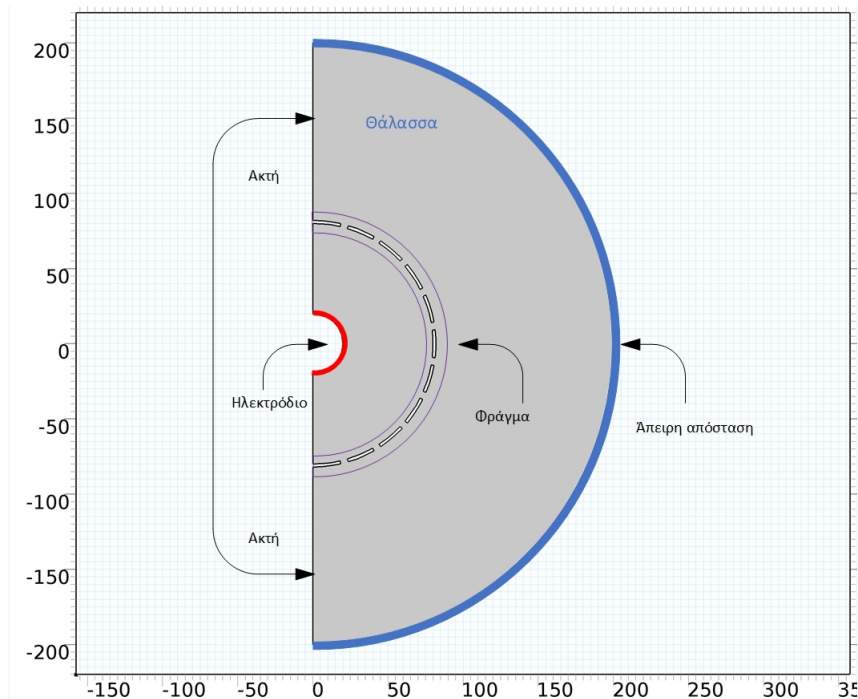
Εφόσον έχει επιλεγεί τρόπος μοντελοποίησης της άπειρης απόστασης, πρέπει να επιλεγεί ένας τρόπος μοντελοποίησης του φράγματος που χωρίζει τον κόλπο από τη θάλασσα. Το φράγμα στην πραγματικότητα επιτρέπει τη μεταφορά ρευστού από τον κόλπο προς τη θάλασσα αλλά και το αντίστροφο. Παρόλα αυτά, επειδή δεν υπάρχουν παραπάνω πληροφορίες σχετικά με την κατασκευή του, όπως για παράδειγμα το ποσοστό του φράγματος που είναι κενό και άρα επιτρέπει τη διέλευση ρευστού ή τη διάταξή του στο χώρο, γίνονται ορισμένες παραδοχές προκειμένου να συνεχιστεί η μελέτη. Αυτές είναι:

- Το ποσοστό διέλευσης ρευστού από το φράγμα είναι 20%
- Το φράγμα έχει σχήμα δακτυλίου και προστίθεται στην αρχική απλή γεωμετρία

### 2.2.1 Μοντελοποίηση φράγματος ως κατασκευή με οπές

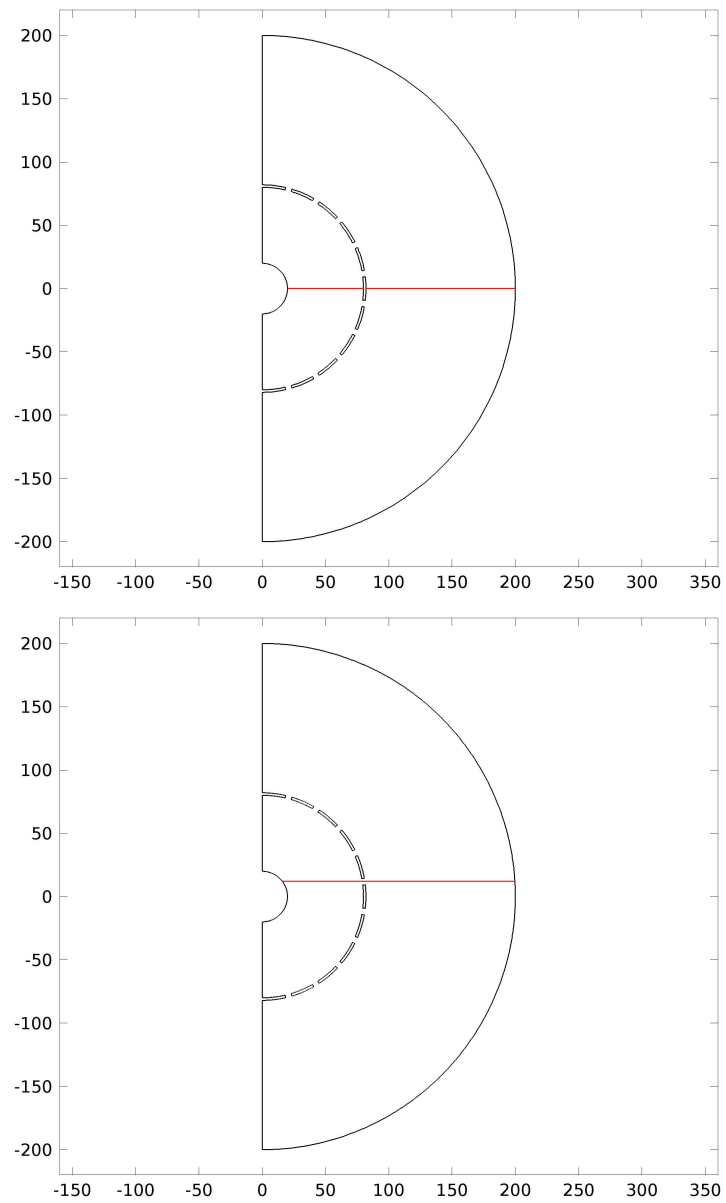
Μία πρώτη προσέγγιση είναι αυτή της προσομοίωσης του φράγματος ως μια κατασκευή που έχει οπές. Οι οπές αυτές θα αποτελούν το 20% της κατασκευής. Έτσι, επιλέγεται το φράγμα να προσομοιωθεί ως μια σειρά 11 βράχων, οι οποίοι αφήνουν ελεύθερο το 20% της επιφάνειας του δακτυλίου. Σημειώνεται ότι οι γεωμετρίες των βράχων δεν επιλύονται στο χωρίο που μελετώνται καθώς, μεταξύ άλλων, δεν είναι γνωστά τα υλικά από τα οποία μπορεί να κατασκευαστεί. Επιπροσθέτως, θεωρείται ότι τα σώματα αυτά λειτουργούν ως μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος. Η γεωμετρία που περιγράφεται φαίνεται στο Σχ. 2.6.



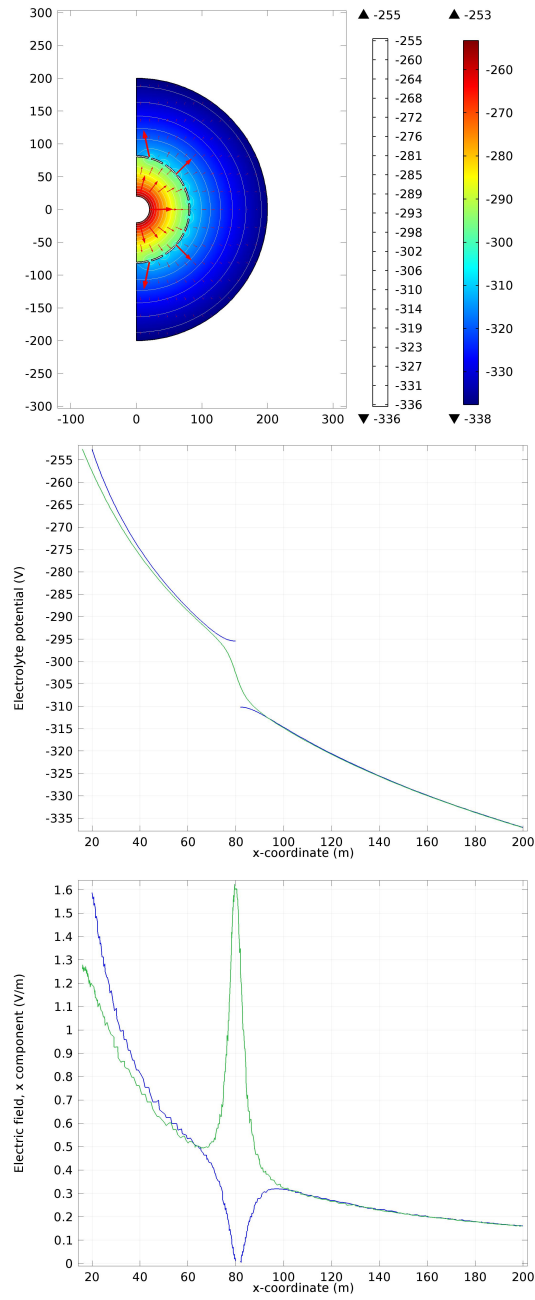


Σχήμα 2.6: Γεωμετρία με προσομοίωση φράγματος ως κατασκευή με οπές. Με κόκκινη γραμμή απεικονίζεται το ημικυκλικό ηλεκτρόδιο ακτίνας 20 m, με μπλε το σύνορο της άπειρης απόστασης ακτίνας 200 m, με μαύρη η ακτή και οι βράχοι του φράγματος που δρουν ως μόνωση. Εντός του μοβ τόξου βρίσκεται το φράγμα, ενώ γκρι είναι το χωρίο της θάλασσας (ηλεκτρολύτης)

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων και σύγκρισης των δύο μεθόδων μοντελοποίησης του φράγματος, λαμβάνονται δεδομένα κατά μήκος των ευθειών που φαίνονται παρακάτω στο Σχ.2.7.



Σχήμα 2.7: Ευθεία δεδομένων με κενό χωρίο βράχου, στον άξονα συμμετρίας  $y=0$  (ευθεία 1) (πάνω) και ευθεία δεδομένων χωρίς κενό, όπου το χωρίο είναι συνεχές, στον άξονα  $y=12$  m (ευθεία 2) (κάτω)



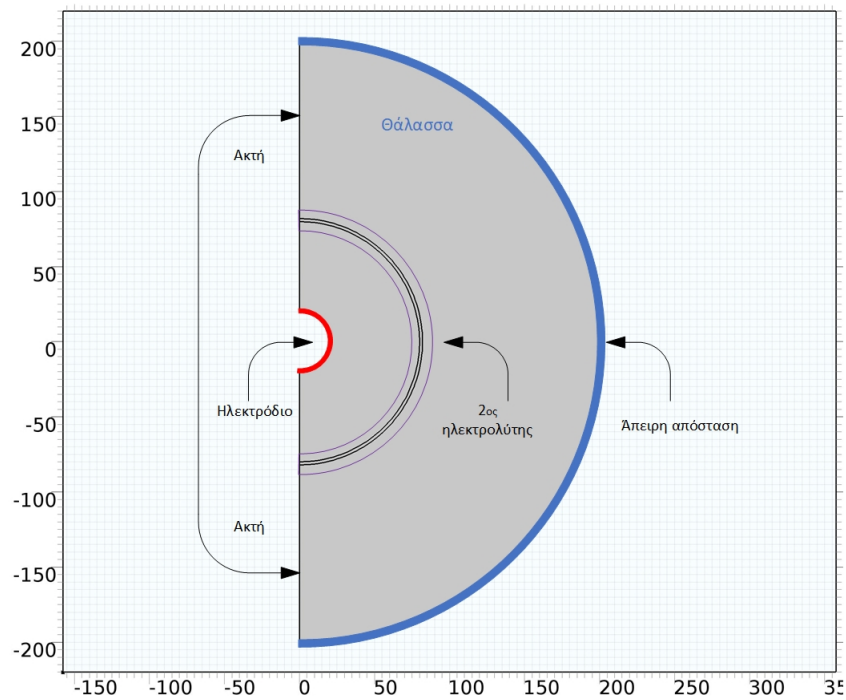
Σχήμα 2.8: Κατανομή δυναμικού στην ημικυκλική γεωμετρία με το φράγμα ως κατασκευή με οπές (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω), για  $I_{\text{tot}}=1000$  A. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

Από το Σχ. 2.8 είναι εμφανές ότι όταν το φράγμα προσομοιάζεται ως σειρά βράχων που λειτουργούν ως μονωτές, οι δυναμικές γραμμές παρουσιάζουν ανομοιομορφίες μεταξύ των βράχων, καθώς τα διανύσματα του ρεύματος από κάθετα στις δυναμικές γραμμές, όπως είναι στον ηλεκτρολύτη, γίνονται παράλληλα στους βράχους διότι αυτοί δεν διαρρέονται από ρεύμα. Με απλά λόγια, το ρεύμα “αλλάζει πορεία” με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται ανομοιομορφίες. Στην περίπτωση της ευθείας 1 είναι λογικό η καμπύλη δυναμικού-μήκους να παρουσιάζει ασυνέχεια, καθώς υπάρχει το κενό χωρίο του βράχου. Επιπλέον, στο σημείο που ξεκινά αλλά και στο σημείο που τελειώνει το φράγμα, το δυναμικό φαίνεται σαν να τείνει σε μια σταθερή τιμή. Όσον αφορά την ευθεία 2, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το δυναμικό μειώνεται σταδιακά, λόγω του πεδίου που δημιουργείται γύρω από το βράχο-μονωτή.

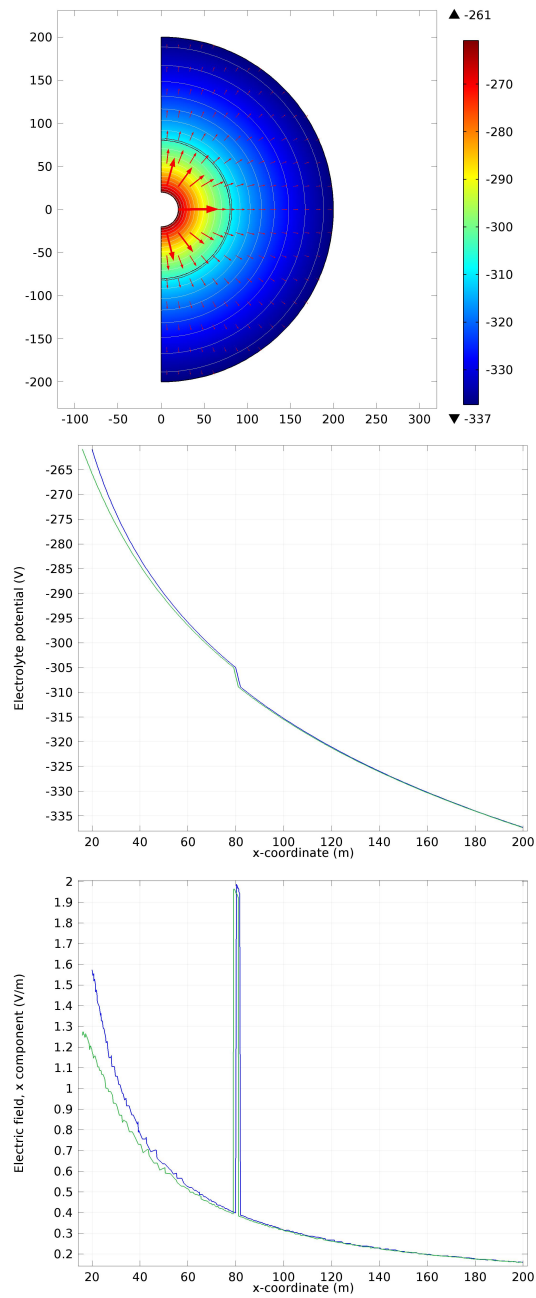
Το φαινόμενο αυτό μπορεί να γίνει πιο εύκολα αντιληπτό και μέσω του διαγράμματος έντασης- απόστασης του ίδιου σχήματος, Σχ. 2.8. Από τα δεδομένα της ευθείας 1, κοντά στο φράγμα, η ένταση ρεύματος μειώνεται ολοένα και περισσότερο, λόγω της μόνωσης. Κατόπιν, μετά το τέλος του φράγματος, αυξάνει μέχρι ένα σημείο, λόγω απομάκρυνσης από τη μόνωση, από το οποίο και έπειτα μειώνεται, ώσπου σε άπειρη απόσταση τελικά να τείνει στο μηδέν. Από την άλλη, στην καμπύλη της ευθείας 2, κοντά στο φράγμα η ένταση αυξάνει απότομα- και έχει μεγαλύτερες τιμές εντός του ανοίγματος- και μετά μειώνεται, ώσπου τελικά τείνει κι εκείνη στο μηδέν, όπως είναι αναμενόμενο.

### **2.2.2 Μοντελοποίηση φράγματος ως ηλεκτρολύτη διαφορετικής αγωγιμότητας**

Η δεύτερη προσέγγιση είναι αυτή της προσομοίωσης του φράγματος ως ένα συνεχές μέσο, ένα δεύτερο είδος ηλεκτρολύτη μικρότερης αγωγιμότητας από αυτή της θάλασσας. Η αγωγιμότητα του δεύτερου ηλεκτρολύτη επιλέγεται να είναι το 20% της αγωγιμότητας της θάλασσας, δηλαδή όσο είναι και η διαθέσιμη επιφάνεια ανταλλαγής ρευστού, έτσι ώστε τα αποτελέσματα των δύο σεναρίων να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους. Έτσι, το χωρίο που προσομοιάζει το φράγμα έχει αγωγιμότητα  $1 \text{ S/m}$ . Η γεωμετρία που περιγράφεται παρουσιάζεται στο Σχ. 2.9 και οι ευθείες δεδομένων για τα διαγράμματα που ακολουθούν είναι οι ίδιες με αυτές που παρουσιάζονται στο Σχ. 2.7.



Σχήμα 2.9: Γεωμετρία με προσομοίωση φράγματος ως ένα χωρίο ηλεκτρολύτη μικρότερης αγωγιμότητας. Με κόκκινη γραμμή απεικονίζεται το ημικυκλικό ηλεκτρόδιο ακτίνας 20 m, με μπλε το σύνορο της άπειρης απόστασης ακτίνας 200 m, με μαύρη η ακτή που δρα ως μόνωση. Εντός του μοβ τόξου βρίσκεται το φράγμα (δεύτερος ηλεκτρολύτης), ενώ γκρι είναι το χωρίο της θάλασσας (ηλεκτρολύτης)



Σχήμα 2.10: Κατανομή δυναμικού στην ημικυκλική γεωμετρία με το φράγμα ως ένα χωρίο ηλεκτρολύτη μικρότερης αγωγιμότητας (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω), για  $I_{\text{tot}}=1000$  A. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

Στο Σχ. 2.10, και συγκεκριμένα στο διάγραμμα δυναμικού- απόστασης, η καμπύλη αρχικά έχει την ίδια μορφή με την περίπτωση της απλής γεωμετρίας, καθώς δεν έχει αλλάξει κάτι στη φυσική του προβλήματος. Στο σημείο που ξεκινά το φράγμα, η κλίση της καμπύλης μειώνεται απότομα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μικρότερη αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Μετά το τέλος του φράγματος, η καμπύλη αλλάζει ξανά κλίση και το δυναμικό μειώνεται λιγότερο απότομα, λόγω της μεγαλύτερης αγωγιμότητας που έχει η θάλασσα, ενώ παράλληλα παρατηρείται ότι έχει την ίδια μορφή με την αυτή που έχει η αντίστοιχη καμπύλη στην απλή γεωμετρία. Η μικρή μετατόπιση που παρατηρείται μεταξύ των καμπυλών της ευθείας 1 και της ευθείας 2 οφείλεται στην ημικυκλική τοποθέτηση του φράγματος, οπότε είναι λογικό για την ευθεία 2 το φράγμα να ξεκινά σε μικρότερη απόσταση από την αντίστοιχη της ευθείας 1.

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου- απόστασης του Σχ. 2.10, αρχικά η ένταση μειώνεται, όπως και στην απλή γεωμετρία. Στο χώρο του φράγματος εντοπίζεται μεγάλη αύξηση της έντασης του πεδίου, ενώ εκτός αυτού συνεχίζει τη μείωση που θα είχε εάν δεν υπήρχε το φράγμα. Η απότομη αύξηση και έπειτα μείωση, οφείλεται στην αλλαγή της αγωγιμότητας, που εμφανίζεται και στο διάγραμμα δυναμικού- απόστασης. Το γεγονός ότι τα δεδομένα των ευθειών 1 και 2 συμπίπτουν είναι αναμενόμενο, καθώς λόγω της συμμετρίας της γεωμετρίας που μελετάται, το δυναμικό πεδίο είναι ομογενές. Οι πολύ μικρές διαφορές που εμφανίζονται μπορούν να εξαλειφθούν με περαιτέρω πύκνωση του πλέγματος κοντά στο φράγμα.

Συγκρίνοντας τις δύο εναλλακτικές προσομοίωσης του φράγματος, για τη συνέχεια της μελέτης επιλέγεται το φράγμα να προσομοιωθεί από μια κατασκευή με οπές, καθώς κρίνεται ότι ανταποκρίνεται περισσότερο στην πραγματικότητα. Στην προσέγγιση με το δεύτερο ηλεκτρολύτη, στην προσπάθεια πιο απλής προσομοίωσης, αλλάζει τιμή μια φυσική ιδιότητα του συστήματος, η αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Εφόσον αυτή εξαρτάται από το είδος των συστατικών του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, με αυτόν τον τρόπο προσομοίωσης πιθανόν να χάνεται η πραγματική εικόνα του συστήματος.

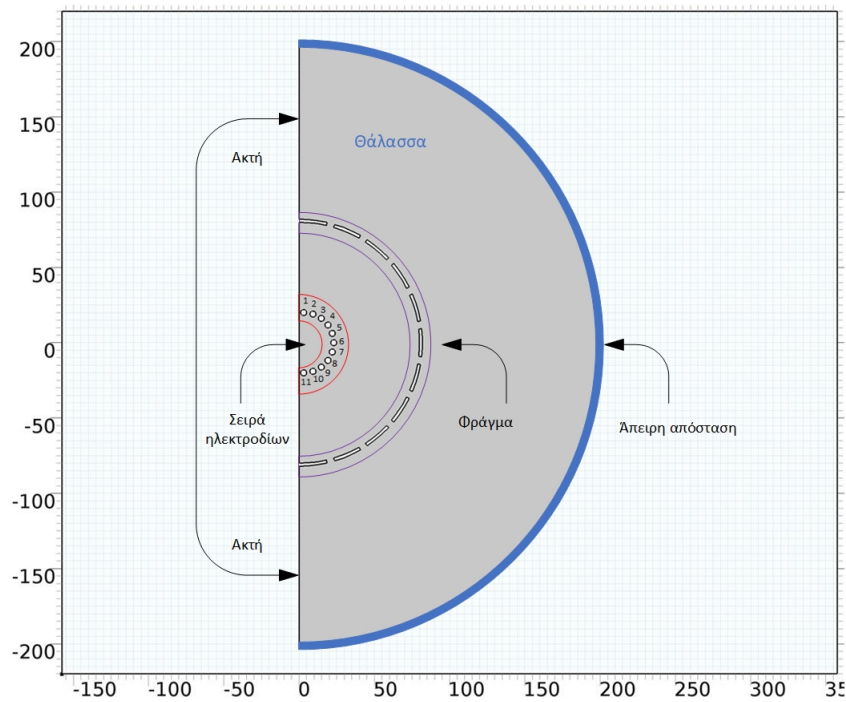
## **2.3 Σχετική τοποθέτηση ηλεκτροδίων ως προς το φράγμα**

Στο τελευταίο σκέλος της διερεύνησης μιας απλής γεωμετρίας, και πριν προσομοιωθεί μια περισσότερο ρεαλιστική γεωμετρία, αξίζει να δοκιμαστούν δύο σενάρια που αφορούν μια σειρά ηλεκτροδίων- αντί για ένα ενιαίο, όπως μελετήθηκε παραπάνω- και τη θέση που θα ήταν καλύτερο να τοποθετηθούν ως

προς το φράγμα. Το ένα ενιαίο ηλεκτρόδιο αντικαθίσταται από 11 ηλεκτρόδια, ακτίνας  $r_{el}=2$  m το καθένα, τα οποία είναι τοποθετημένα σε ημικύκλιο και απέχουν ίσα τόξα μεταξύ τους. Επιλέγεται να εξεταστεί μια περίπτωση όπου τα ηλεκτρόδια είναι κοντά στην ακτή και μία που είναι κοντά στο φράγμα. Και στις δύο περιπτώσεις, τα ηλεκτρόδια δεν ακουμπούν την ακτή και το φράγμα, αντίστοιχα.

### 2.3.1 Τοποθέτηση ηλεκτροδίων μακριά από το φράγμα

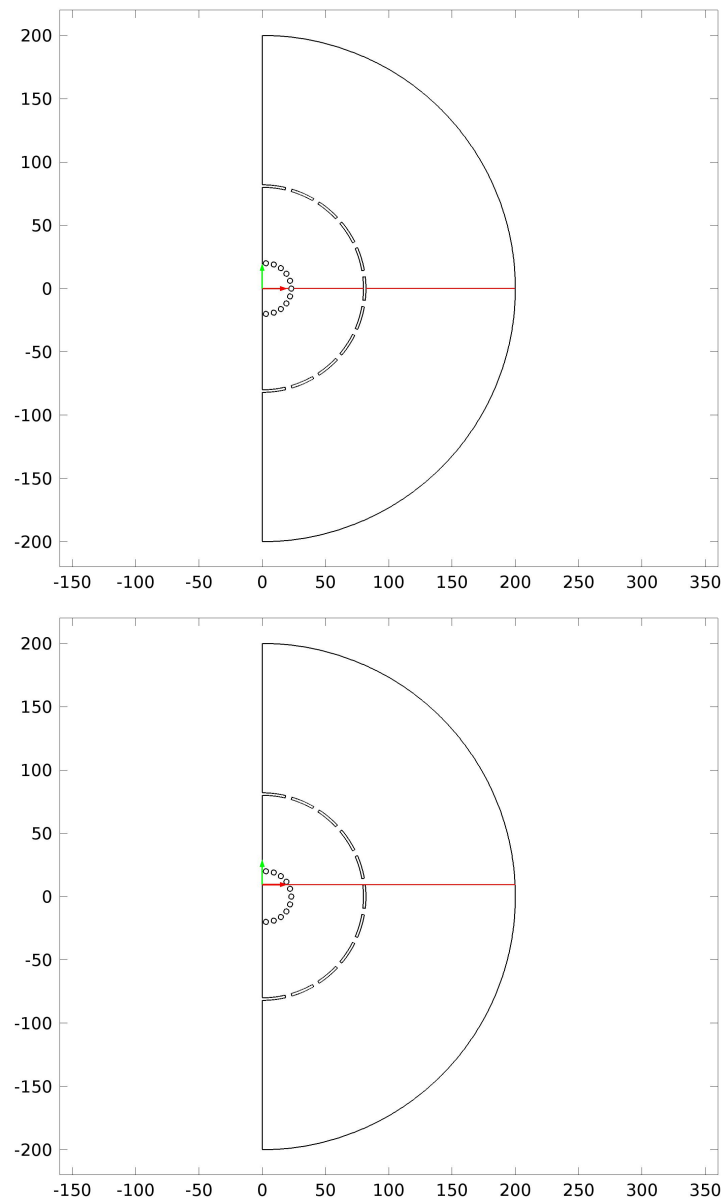
Πρώτα εξετάζεται το σενάριο όπου τα ηλεκτρόδια βρίσκονται μακριά από το φράγμα, σύμφωνα με τη γεωμετρία του Σχ. 2.11.



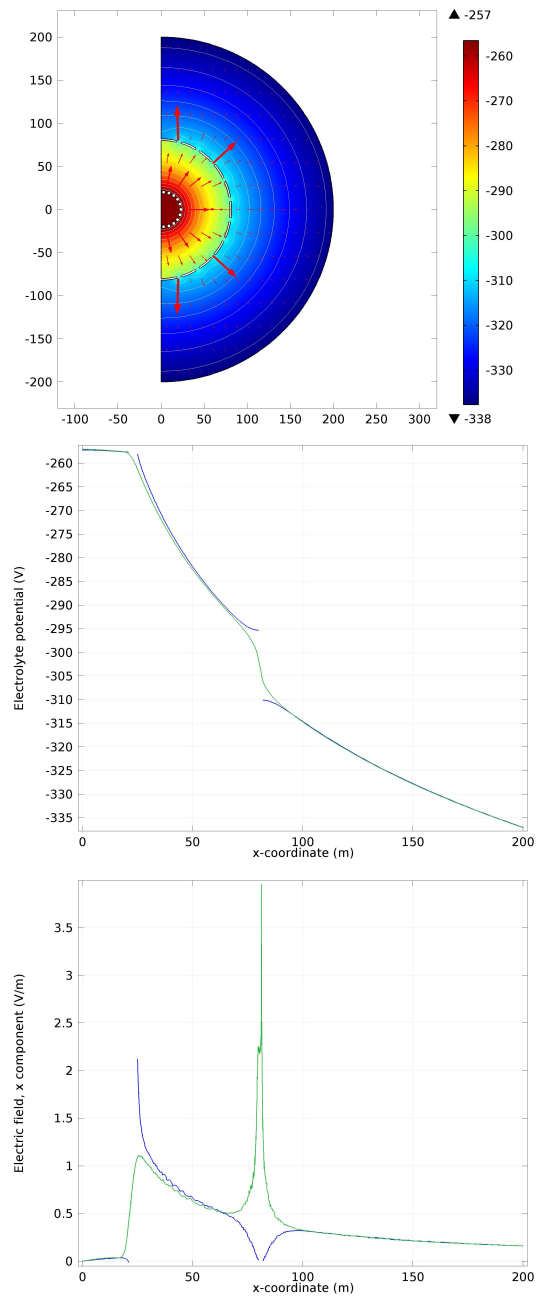
Σχήμα 2.11: Γεωμετρία με τα 11 ηλεκτρόδια μακριά από το φράγμα. Με μπλε γραμμή απεικονίζεται το σύνορο της άπειρης απόστασης ακτίνας 200 m και με μαύρη η ακτή και οι βράχοι του φράγματος που δρουν ως μόνωση. Εντός του κόκκινου τόξου βρίσκεται η σειρά των ηλεκτροδίων, εντός του μοβ τόξου βρίσκεται το φράγμα, ενώ γκρι είναι η θάλασσα (ηλεκτρολύτης)

Για τη σύγκριση αποτελεσμάτων λαμβάνονται οι ίδιες ευθείες δεδομένων, όπως και στις άλλες περιπτώσεις, που φαίνονται στο Σχ. 2.12.





Σχήμα 2.12: Ευθεία δεδομένων με κενό, στον άξονα συμμετρίας  $y=0$  (ευθεία 1) (πάνω) και ευθεία δεδομένων χωρίς κενό, στον άξονα  $y=9.5$  m (ευθεία 2) (κάτω)



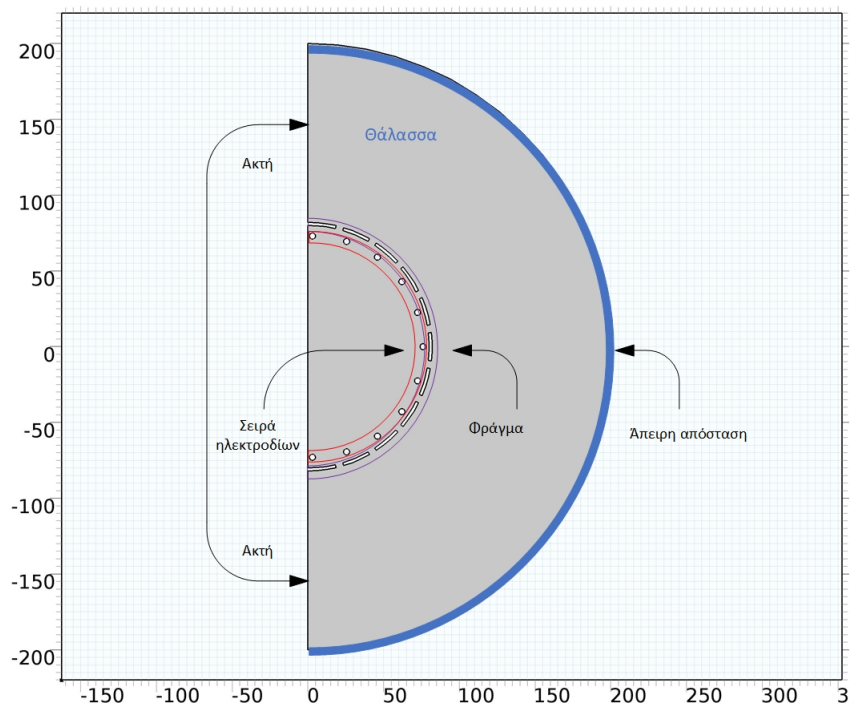
Σχήμα 2.13: Κατανομή δυναμικού στην ημικυκλική γεωμετρία με 11 ηλεκτρόδια μακριά από το φράγμα, με το φράγμα ως κατασκευή με οπές (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω), για  $I_{\text{tot}}=1000$  A. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2.

Στο Σχ. 2.13 από την κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία που μελετάται, φαίνεται ότι τα ηλεκτρόδια σχηματίζουν μια κοιλότητα στην οποία το δυναμικό είναι σχεδόν σταθερό και ξεκινά να μεταβάλλεται κοντά στα ηλεκτρόδια. Κατόπιν, μειώνεται λόγω πτώσης τάσης στον ηλεκτρολύτη μεταξύ ηλεκτροδίων και του φράγματος, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται περαιτέρω μείωση μέχρι να τείνει στην τιμή του δυναμικού αναφοράς στο άπειρο.

Εκτός της κοιλότητας των ηλεκτροδίων, η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνει, καθώς το ρεύμα μεταφέρεται από τα ηλεκτρόδια στον ηλεκτρολύτη. Λόγω της μόνωσης των βράχων, το ρεύμα διέρχεται από τα μικρά ανοίγματα ανάμεσά τους, με αποτέλεσμα την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου κοντά στο φράγμα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα έντασης- μήκους για την ευθεία 2. Για την ευθεία 1, κοντά στο φράγμα η ένταση τείνει στο μηδέν. Σε κάθε περίπτωση, μακριά από το φράγμα η ένταση μειώνεται και σε άπειρη απόσταση τείνει στην τιμή μηδέν.

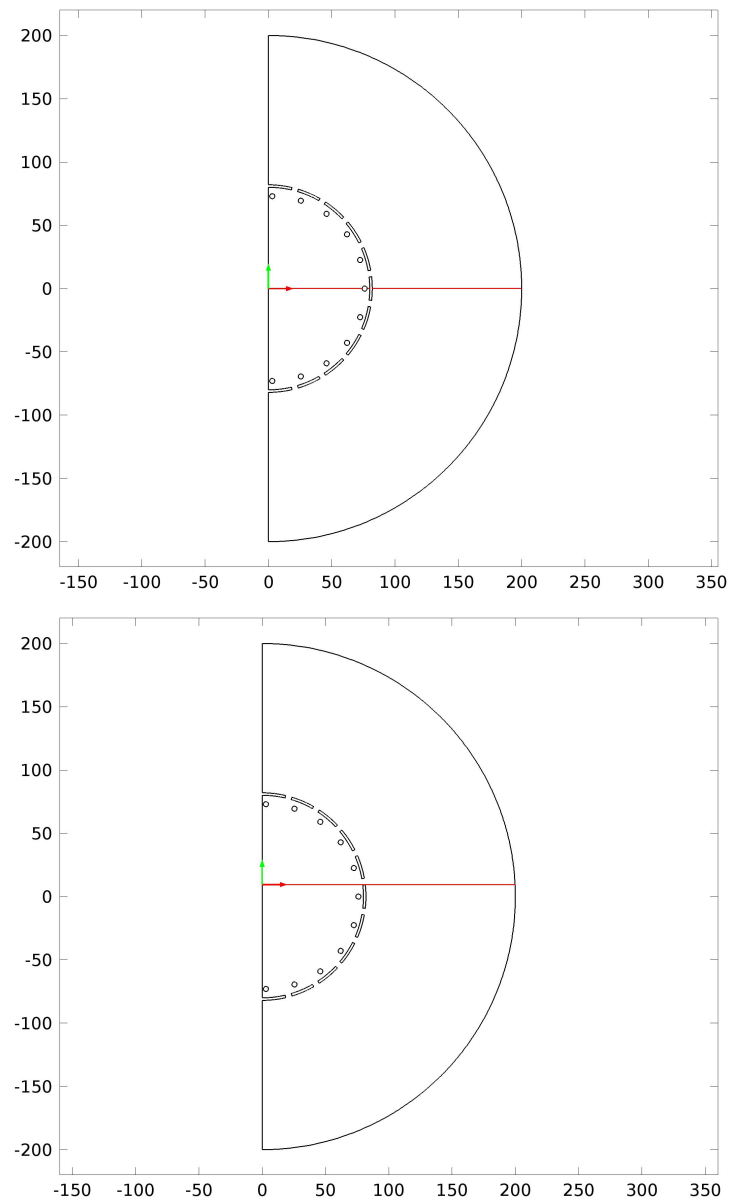
### **2.3.2 Τοποθέτηση ηλεκτροδίων κοντά στο φράγμα**

Στη συνέχεια εξετάζεται το σενάριο κατά το οποίο τα 11 ηλεκτρόδια βρίσκονται κοντά στο φράγμα, σύμφωνα με τη γεωμετρία του Σχ. 2.14.

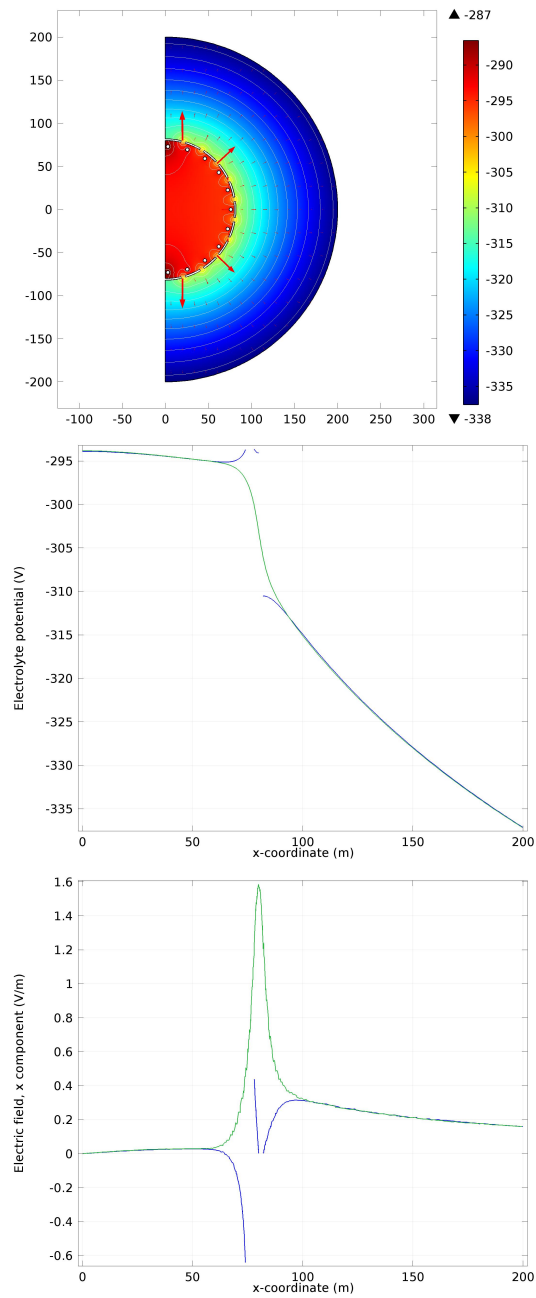


Σχήμα 2.14: Γεωμετρία με τα 11 ηλεκτρόδια μακριά από το φράγμα. Με μπλε γραμμή απεικονίζεται το σύνορο της άπειρης απόστασης ακτίνας 200 m και με μαύρη η ακτή και οι βράχοι του φράγματος που δρουν ως μόνωση. Εντός του κόκκινου τόξου βρίσκεται η σειρά των ηλεκτροδίων, εντός του μοβ τόξου βρίσκεται το φράγμα, ενώ γκρι είναι η θάλασσα (ηλεκτρολύτης)

Για τη σύγκριση αποτελεσμάτων λαμβάνονται οι ίδιες ευθείες δεδομένων, όπως και στις άλλες περιπτώσεις, που φαίνονται στο Σχ. 2.15.



Σχήμα 2.15: Ευθεία δεδομένων με κενό, στον άξονα συμμετρίας  $y=0$  (ευθεία 1) (πάνω) και ευθεία δεδομένων χωρίς κενό, στον άξονα  $y=12$  m (ευθεία 2) (κάτω)



Σχήμα 2.16: Κατανομή δυναμικού στην ημικυκλική γεωμετρία με 11 ηλεκτρόδια κοντά στο φράγμα, με το φράγμα ως κατασκευή με οπές (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω), για  $I_{\text{tot}}=1000$  A. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.16, στην κοιλότητα των ηλεκτροδίων το δυναμικό παραμένει σχεδόν σταθερό και μειώνεται στην περιοχή κοντά στα ηλεκτρόδια και το φράγμα. Ακριβώς επειδή τα ηλεκτρόδια βρίσκονται κοντά στους βράχους του φράγματος, στον ηλεκτρολύτη μεταξύ ηλεκτροδίων και φράγματος υπάρχει μικρή πτώση τάσης και το ρεύμα διαρρέει τον ηλεκτρολύτη μέσω των ανοιγμάτων τους. Στο διάγραμμα δυναμικού- απόστασης για την ευθεία 1, αυτό το φαινόμενο απεικονίζεται καλύτερα. Στο ίδιο διάγραμμα, για την ευθεία 2 υπάρχει μείωση του δυναμικού ώσπου τελικά οι δύο καμπύλες συμπίπτουν σε απόσταση μακριά από το φράγμα και οδηγούν σε μείωση σύμφωνα με την Εξ. 1.44. Στο διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου- απόστασης, εύκολα φαίνεται η διάκριση ως προς το τι περιγράφει η κάθε καμπύλη, ενώ τελικά η ένταση του πεδίου τείνει στην τιμή μηδέν, για άπειρη απόσταση.

Συγκρίνοντας τα Σχ. 2.13 και Σχ. 2.16 αξίζει να σημειωθεί ότι η πτώση τάσης στο σύστημα είναι μικρότερη, λόγω της μεγαλύτερης περιοχής που καλύπτει η κοιλότητα των ηλεκτροδίων. Φαίνεται ότι τα αποτελέσματα εξαρτώνται από τη θέση των ηλεκτροδίων και μάλιστα προτιμάται η περίπτωση της τοποθέτησης κοντά στο φράγμα, επειδή κατ' αυτόν τον τρόπο δεν υπάρχουν μεγάλες αυξομειώσεις στην ένταση του ηλεκτρικού πεδίου- που σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό μπορεί να είναι απαγορευτικό, εάν το συνολικό ρεύμα του συστήματος είναι μεγαλύτερο από το ονομαστικό.





## Κεφάλαιο 3

# Πειραματική μελέτη HSCI

### 3.1 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων ηλεκτροδίου τύπου HSCI

Τα ηλεκτρόδια του συστήματος μπορούν να λειτουργήσουν είτε ως άνοδοι, είτε ως κάθοδοι, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Έτσι, για τη ρεαλιστική προσομοίωση του προβλήματος, τόσο στη δευτεροταγή όσο και στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος είναι απαραίτητη η γνώση των κινητικών σταθερών των οξειδώσεων και των αναγωγών που λαμβάνονται υπ' όψιν στην παρούσα εργασία. Θεωρείται ότι η οξείδωση των χλωριόντων και η οξείδωση του νερού ακολουθούν την ανοδική εξίσωση Tafel, Εξ. 1.27 και Εξ. 1.28 αντίστοιχα, ενώ η αναγωγή του νερού την καθοδική εξίσωση Tafel, Εξ. 1.29. Για καθεμιά αντίδραση πρέπει να προσδιοριστούν ο συντελεστής Tafel και η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Με άλλα λόγια, αφενός εξαρτώνται από το υλικό του ηλεκτροδίου και την πιθανή προεργασία που του έχει γίνει, αλλά και από τη σύσταση και το pH του διαλύματος [24]. Έχοντας πει αυτά, γίνεται εμφανής η ανάγκη για τον πειραματικό προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων, καθώς η εύρεσή τους βιβλιογραφικά είναι αδύνατη. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή πειραμάτων είναι ένα εμπορικό ηλεκτρόδιο HSCI με προσθήκη χρωμίου, το οποίο φαίνεται στην Εικ. 3.1. Η σύσταση του ηλεκτροδίου δίνεται στον παρακάτω πίνακα [13].

Πίνακας 3.1: Σύσταση εμπορικού ηλεκτροδίου HSCI με χρώμιο [13]

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (%)
Πυρίτιο (Si)	14.50
Μαγγάνιο (Mn)	0.75
Άνθρακας (C)	0.95
Χρώμιο (Cr)	4.50
Σίδηρος (Fe)	Υπόλοιπο(=79.30)



Σχήμα 3.1: Δείγμα εμπορικού κυλινδρικού ηλεκτροδίου HSCI

Στη γενική τους μορφή η ανοδική και καθοδική εξίσωση Tafel είναι αντίστοιχα:

$$i_a = i_a^0 10^{\frac{E-E_{eq}}{\beta_a}} \quad (3.1)$$

$$i_c = -i_c^0 10^{\frac{E-E_{eq}}{-\beta_c}} \quad (3.2)$$

Οι Εξ. 3.1 και Εξ. 3.2 γραμμικοποιούνται, αντίστοιχα στις:

$$E = \beta_a \log i_a - \beta_a \log i_a^0 + E_{eq} \quad (3.3)$$

$$E = -\beta_c \log |i_c| + \beta_c \log i_c^0 + E_{eq} \quad (3.4)$$

Ο πειραματικός προσδιορισμός των κινητικών σταθερών για τις ανοδικές ή τις καθοδικές ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιείται μεταβάλλοντας ανοδικά ή καθοδικά, αντίστοιχα, το δυναμικό του ηλεκτροδίου γραμμικά, με μικρή ταχύτητα σάρωσης και καταγράφοντας το ρεύμα. Σε δυναμικά μακριά από το δυναμικό ισορροπίας  $E_{eq}$ , ισχύουν οι Εξ. 3.3 και Εξ. 3.4, συνεπώς από την κλίση και την αποτέμνουσα της ευθείας μπορούν να προσδιοριστούν ο συντελεστής Tafel και η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Όταν το ηλεκτρόδιο HSCI λειτουργεί ως άνοδος, ο συνολικός ρυθμός των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται είναι:

$$i_a = i_{Cl} + i_O = i_{Cl}^0 10^{\frac{E-E_{eq,Cl}}{\beta_{Cl}}} + i_O^0 10^{\frac{E-E_{eq,O}}{\beta_O}} \quad (3.5)$$

Από την άλλη, όταν λειτουργεί ως κάθοδος:

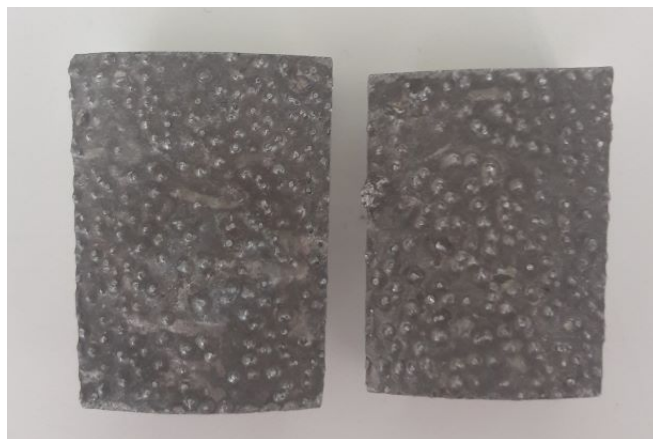
$$i_c = i_H = -i_H^0 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{-\beta_H}} \quad (3.6)$$

### 3.1.1 Πειραματική διαδικασία

Όλα τα πειράματα που έγιναν στα πλαίσια αυτής της εργασίας και περιγράφονται παρακάτω αναλυτικά, έγιναν στο ηλεκτροχημικό κελί EG&G Parc Flat Cell με τον ποτενσιοστάτη Princeton Applied Research 263A. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε ήταν Ag/AgCl (KCl sat.), το αντίθετο ηλεκτρόδιο ήταν πλέγμα λευκόχρυσου και το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν κομμάτια μετάλλου HSCI.

Εφόσον ο στόχος της εργασίας είναι η όσο το δυνατόν πιο ακριβής προσομοίωση της συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου HSCI σε θαλάσσιο περιβάλλον, τα πειράματα θα πρέπει να γίνουν σε συνθήκες που προσομοιάζουν αυτές της θάλασσας. Έτσι, ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα επιλέγεται υδατικό διάλυμα NaCl 0.6 M. Όταν μεταβάλλεται ανοδικά το δυναμικό και καταγράφεται το ρεύμα, λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα οι δύο οξειδώσεις. Από τα πειράματα με διάλυμα NaCl δεν μπορεί να εξαχθεί άμεσα κάποιο αποτέλεσμα για τις κινητικές σταθερές των ανοδικών δράσεων, καθώς λαμβάνουν χώρα παράλληλα οι δύο οξειδώσεις και επομένως το ρεύμα που καταγράφεται είναι αυτό που περιγράφει η Εξ. 3.5. Γι' αυτό πρέπει να βρεθεί ένας τρόπος ώστε να εξαχθούν οι κινητικές σταθερές μίας εκ των δύο οξειδώσεων πρώτα. Σε αυτό εξυπηρετεί η χρήση διαλύματος NaClO<sub>4</sub> 0.6 M.

Επειδή το κυλινδρικό κομμάτι της Εικ. 3.1 έχει διαστάσεις που το καθιστούν δύσχρηστο για πειράματα στο ηλεκτροχημικό κελί, το αρχικό δείγμα κοπεί σε δακτυλίους και μετά έχει διαμεριστεί σε μικρότερα κομμάτια, που παρουσιάζονται στην Εικ. 3.2.



Σχήμα 3.2: Μικρά δείγματα ηλεκτροδίου HSCI

#### **3.1.1.1 Πειράματα με ηλεκτρολυτικό διάλυμα $\text{NaClO}_4$ 0.6 M**

Για να προσδιοριστούν οι κινητικές σταθερές της οξειδωσης του νερού, γίνονται πειράματα με ηλεκτρολυτικό διάλυμα  $\text{NaClO}_4$  0.6 M. Το  $\text{NaClO}_4$  είναι ένας ηλεκτρολύτης που διίσταται πλήρως. Τα κατιόντα νατρίου είναι ηλεκτροχημικώς ουδέτερα, ενώ τα υπερχλωρικά ανιόντα δεν οξειδώνονται στο ηλεκτρόδιο. Επομένως, όταν σαρώνεται το δυναμικό ανοδικά, το ρεύμα που καταγράφεται αντιστοιχεί στο ρεύμα οξειδωσης του νερού. Με αυτόν τον τρόπο, και μέσω της Εξ. 3.3, μπορούν να υπολογιστούν οι κινητικές σταθερές της οξειδωσης του νερού. Αντίστοιχα, σε καθοδικές σαρώσεις δυναμικού μπορούν μέσω της Εξ. 3.4 να υπολογιστούν και οι κινητικές σταθερές της αναγωγής του νερού.

#### **3.1.1.2 Πειράματα με ηλεκτρολυτικό διάλυμα $\text{NaCl}$ 0.6 M**

Όταν μεταβάλλεται ανοδικά το δυναμικό, λαμβάνουν χώρα οι δύο οξειδώσεις. Έχοντας υπολογίσει τις κινητικές οξειδωσης του νερού, μπορούν να υπολογιστούν και οι κινητικές σταθερές οξειδωσης των χλωριόντων, μέσω προσαρμογής του αθροίσματος των δύο ρευμάτων οξειδωσης της Εξ. 3.5 στα πειραματικά δεδομένα που λαμβάνονται. Όταν μεταβάλλεται καθοδικά το δυναμικό λαμβάνει χώρα η αναγωγή του νερού, οπότε μέσω της Εξ. 3.4 μπορούν να υπολογιστούν οι κινητικές σταθερές της αναγωγής.

### 3.1.2 Υπολογισμός κινητικών παραμέτρων

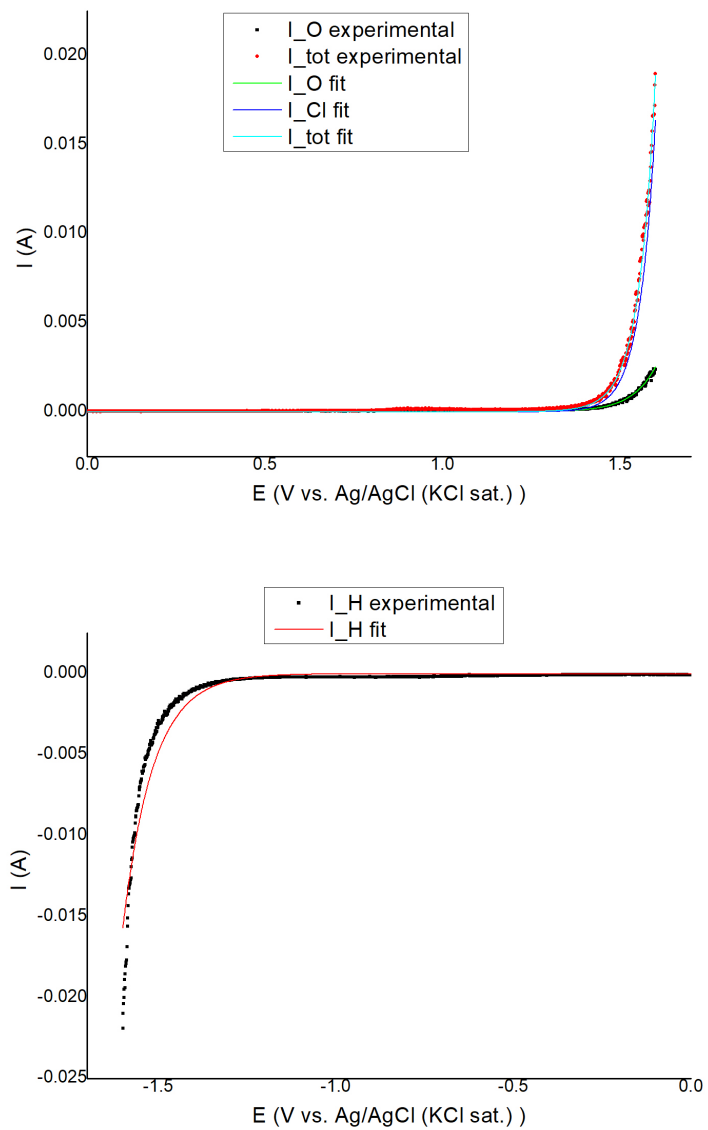
Για την εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν τρία δοκίμια HSCI και έγιναν αρκετές επαναλήψεις ανοδικά και καθοδικά για κάθε δοκίμιο, και μέσω της διαδικασίας που περιγράφηκε παραπάνω, υπολογίστηκαν οι τιμές των κινητικών παραμέτρων ως μέσοι όροι των αντίστοιχων πειραμάτων. Παρακάτω παρατίθενται οι κινητικές σταθερές για ηλεκτρόδιο HSCI.

Πίνακας 3.2: Πίνακας κινητικών σταθερών για ηλεκτρόδιο τύπου HSCI

Αντίδραση	$i^0$ (A/m <sup>2</sup> )	$\beta$ (V)
Οξείδωση Cl <sup>-</sup>	0.998969	0.1026
Οξείδωση H <sub>2</sub> O	0.000205	0.1539
Αναγωγή H <sub>2</sub> O	0.000138	0.1960

Από τις τιμές των συντελεστών Tafel που υπολογίζονται στον Πιν. 3.2, φαίνεται ότι η παραγωγή χλωρίου ευνοείται κινητικά έναντι της παραγωγής οξυγόνου, καθώς ο συντελεστής Tafel της οξείδωσης των χλωριόντων είναι μικρότερος από το συντελεστή της οξείδωσης του νερού.

Ενδεικτικά στο Σχ. 3.3 παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσαρμογής για ένα δοκίμιο.



Σχήμα 3.3: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων οξείδωσης  $Cl^-$  και  $H_2O$  στις αντίστοιχες ανοδικές εξισώσεις Tafel (πάνω) και προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων αναγωγής  $H_2O$  στην καθοδική εξίσωση Tafel (κάτω) για το δοχείο HSCl-3

## Κεφάλαιο 4

### Επίλυση ρεαλιστικής γεωμετρίας

Στο Κεφ. 2 αναλύθηκαν ορισμένες κρίσιμες παράμετροι που ελέγχθηκαν για τη μοντελοποίηση μιας πιο ρεαλιστικής γεωμετρίας. Υπενθυμίζεται ότι ο στόχος της εργασίας είναι η προσομοίωση ενός HVDC συστήματος, του οποίου τα ηλεκτρόδια για την εφεδρική μεταφορά ρεύματος είναι τοποθετημένα σε έναν υπάρχον κόλπο. Η σειρά των ηλεκτροδίων που μελετάται είναι τοποθετημένη δίπλα σε ένα φράγμα διαπερατό κατά τόπους από θαλασσινό νερό. Έτσι, σε αυτό το κεφάλαιο επιλύεται το πρόβλημα της ρεαλιστικής γεωμετρίας, για ένα υλικό που χρησιμοποιείται σε αντίστοιχα συστήματα, το HSCI. Για να γίνει αυτό, χρησιμοποιούνται οι κινητικές σταθερές που υπολογίστηκαν στην Ενότητα 3.1. Τέλος, έχουν ληφθεί δύο επιπλέον σενάρια, που αφορούν τα σημεία στα οποία είναι διαπερατό το φράγμα από το νερό, κρατώντας σταθερό τον κενό όγκο του φράγματος. Εξετάζονται τα σενάρια στα οποία ο κενός χώρος του φράγματος αναπαρίσταται με 10 ανοίγματα και με 20 ανοίγματα, δηλαδή το εάν και πως επηρεάζουν τα ανοίγματα του φράγματος τη λειτουργία του συστήματος. Η κάθε γεωμετρία περιγράφεται αναλυτικότερα στις Υποενότητες 4.1.1 και 4.1.2.

Επιπροσθέτως, δεν είναι γνωστό εάν το σύστημα των ηλεκτροδίων θα λειτουργήσει ως άνοδος ή ως κάθοδος, όταν προκληθεί βλάβη σε έναν από τους κύριους αγωγούς μεταφοράς ρεύματος. Ως εκ τούτου, για κάθε ένα από τα παραπάνω σενάρια, θα εξεταστεί η ανοδική λειτουργία των ηλεκτροδίων αλλά και η καθοδική. Αυτό θα δώσει χρήσιμες πληροφορίες για το πόσο καλά λειτουργεί αυτό το υλικό ως reversible ηλεκτρόδιο.

Στη λειτουργία του συστήματος, λόγω της θέσης των ηλεκτροδίων, κάθε σημείο τους αναμένεται να αντιδράσει διαφορετικά. Για παράδειγμα, η πίσω πλευρά ενός ηλεκτροδίου αναμένεται να επηρεαστεί πολύ λιγότερο από την μπροστά, που δέχεται άμεσα το ρεύμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη

κατανομής των πυκνοτήτων ρεύματος πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Για την εξαγωγή αποτελεσμάτων, όμως, θα ληφθεί ένας μέσος όρος για την πυκνότητα ρεύματος σε κάθε ηλεκτρόδιο, παρόλο που στην πραγματικότητα η τιμή αυτή θα έχει διακυμάνσεις από σημείο σε σημείο. Λόγω της μεγάλης κλίμακας και της πολυπλοκότητας του συστήματος με τα 11 ηλεκτρόδια που μελετάται, κρίνεται περισσότερο χρήσιμο να υπολογιστούν μέσες τιμές ρεύματος για κάθε ηλεκτρόδιο.

Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω της πολυπλοκότητας και της κλίμακας της γεωμετρίας που μοντελοποιείται, τα χαρακτηριστικά μεγέθη που μελετώνται σε κάθε περίπτωση, όπως τα δυναμικά ηλεκτροδίου, οι πυκνότητες ρεύματος, υπολογίζονται ως μέσοι όροι στο ηλεκτρόδιο. Προφανώς αυτό δεν αντικατοπτρίζει το πρόβλημα με φυσική ακρίβεια. Στην πράξη αναμένεται κάθε σημείο του ηλεκτροδίου να αντιδρά διαφορετικά από τα άλλα.

Τέλος, σημειώνεται ότι τα σενάρια που περιγράφηκαν παραπάνω, θα επιλυθούν τόσο με δευτεροταγή κατανομή ρεύματος, όσο και με τριτοταγή, προκειμένου να αξιολογηθούν τα εκάστοτε αποτελέσματα. Στον Πιν. 4.1 περιέχονται οι τιμές παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στη μοντελοποίηση του συστήματος.

Πίνακας 4.1: Παράμετροι μοντελοποίησης

Παράμετρος	Τιμή	Περιγραφή
$\sigma_1$	5 S/m	Αγωγιμότητα θάλασσας
$pH$	7	pH θάλασσας
$d$	2 m	Ύψος ηλεκτροδίου
$r_{inf}$	200 m	Ακτίνα χωρίου θάλασσας
$r_{el}$	2 m	Ακτίνα ηλεκτροδίου
$n_{el}$	11	Πλήθος ηλεκτροδίων
$t$	3 μήνες	Χρόνος λειτουργίας ηλεκτροδίων

Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 1.2, τα ηλεκτρόδια μπορεί να λειτουργούν για χρονικό διάστημα μηνών, μέχρις ότου αποκατασταθεί η βλάβη. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας λήφθηκε χρονικό διάστημα τριών μηνών, ως μια συντηρητική τιμή.

## 4.1 Δευτεροταγής κατανομή ρεύματος σε ρεαλιστική γεωμετρία

Η δευτεροταγής κατανομή επιλύει το νόμο του Ohm στο ηλεκρολυτικό διάλυμα, δηλαδή δε λαμβάνει υπόψιν φαινόμενα μεταφοράς μάζας και κίνησης



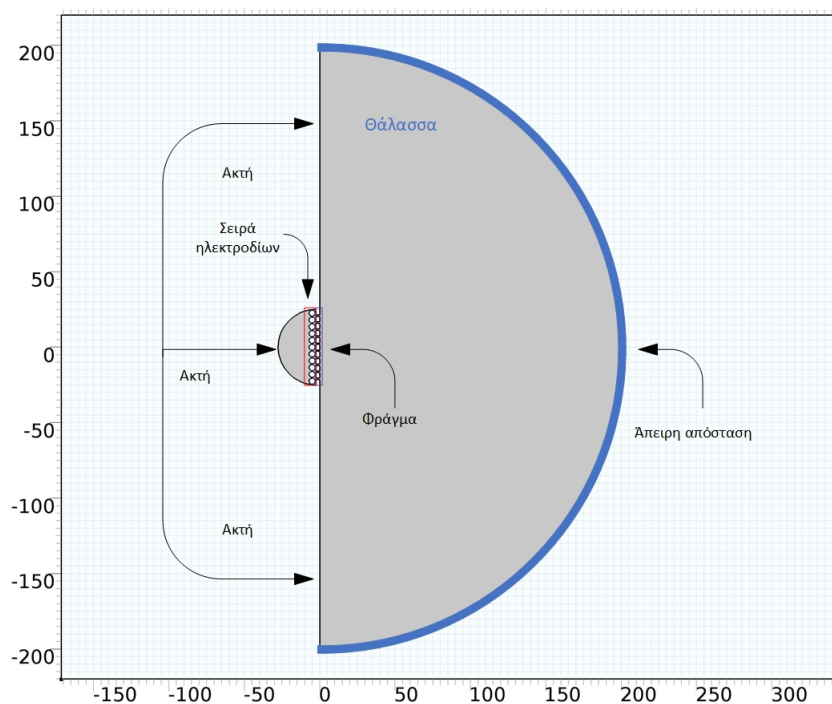
ρευστού.

#### 4.1.1 Προσομοίωση φράγματος με 10 ανοίγματα

Το φράγμα προσομοιάζεται ως μια κατασκευή με 10 ανοίγματα πλάτους 1 m, τα οποία ισαπέχουν μεταξύ τους. Η σειρά των ηλεκτροδίων απέχει απόσταση 0.5 m από το φράγμα ενώ και τα ηλεκτρόδια έχουν ακτίνα 2 m και ισαπέχουν μεταξύ τους. Το φράγμα θεωρείται ότι έχει μήκος 50 m και πλάτος 2.5 m. Ο κόλπος προσομοιάζεται ως ημικύκλιο με διάμετρο ίση με το μήκος του φράγματος. Τέλος, η θάλασσα προσομοιάζεται και αυτή ως ημικύκλιο ακτίνας 200 m. Η γεωμετρία που περιγράφεται φαίνεται στο Σχ. 4.1.

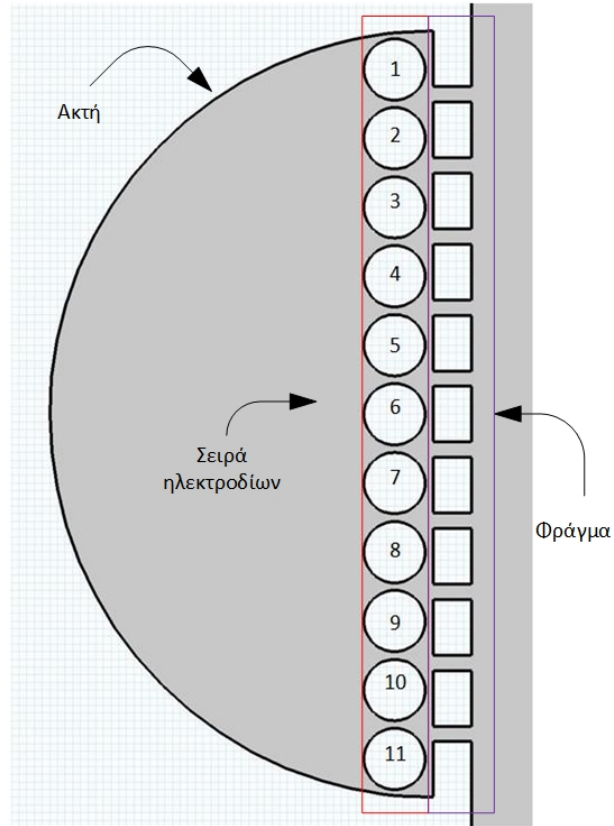
Στο ημικύκλιο της άπειρης απόστασης εφαρμόζεται η συνοριακή συνθήκη Infinite Electrolyte, ενώ στην κοιλότητα του κόλπου που είναι σε επαφή με την ακτή και στους βράχους του φράγματος επιβάλλεται μόνωση. Ως ηλεκτροδιακές διεπιφάνειες λαμβάνονται οι κύκλοι των 11 ηλεκτροδίων, στις οποίες θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα οι τρεις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που περιγράφονται στις Εξ. 1.27, Εξ. 1.28 και Εξ. 1.29. Για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκαν οι κινητικές παράμετροι που παρουσιάζονται στον Πιν. 3.2. Ως συνοριακή συνθήκη πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια ορίζεται το συνολικό ρεύμα της να ισούται με την τιμή που προκύπτει από την Εξ. 4.1.

Τέλος, το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε πυκνώθηκε τοπικά στο χώρο κοντά στα ηλεκτρόδια και μετά από μια μικρή απόσταση μετά το φράγμα καθώς επίσης και στα σύνορα της άπειρης απόστασης. Συνολικά απαρτιζόταν από 22420 στοιχεία.



Σχήμα 4.1: Γεωμετρία με τον κόλπο, τα 11 ηλεκτρόδια, το φράγμα με τα 10 ανοίγματα και τη θάλασσα. Με μπλε γραμμή απεικονίζεται το σύνορο της άπειρης απόστασης ακτίνας 200 m και με μαύρη η ακτή και οι βράχοι του φράγματος που δρουν ως μόνωση. Εντός του κόκκινου πλαισίου βρίσκεται η σειρά των ηλεκτροδίων, εντός του μοβ πλαισίου βρίσκεται το φράγμα, ενώ γκρι είναι η θάλασσας (ηλεκτρολύτης)

Παρακάτω, στο Σχ. 4.2 παρατίθεται η αρίθμηση των ηλεκτροδίων, για καλύτερη κατανόηση στην εξαγωγή συμπερασμάτων.

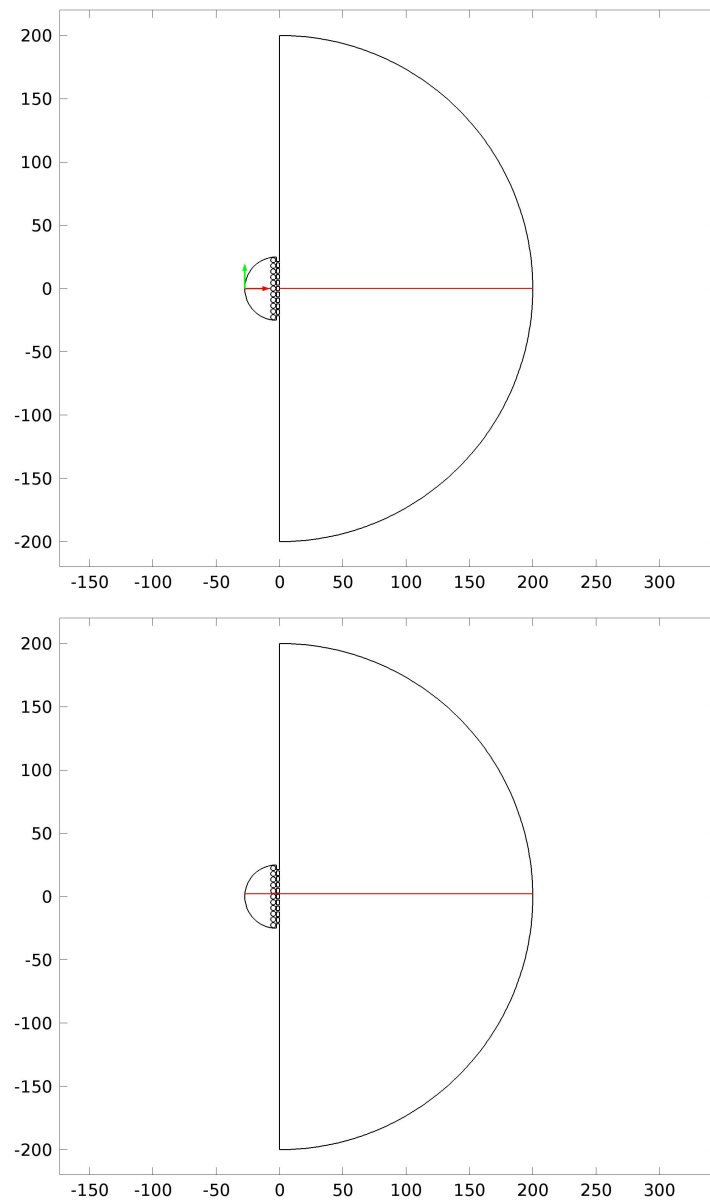


Σχήμα 4.2: Αρίθμηση των ηλεκτροδίων στο φράγμα με τα 10 ανοίγματα

Ανεξαρτήτως του αν τα ηλεκτρόδια λειτουργούν ως άνοδοι ή ως κάθοδοι, στο σύστημα επιβάλλεται ρεύμα  $I_{\text{tot}}$ . Επομένως, σε κάθε ηλεκτρόδιο θα επιβάλλεται ρεύμα  $I_{\text{tot,app}}$ :

$$I_{\text{tot,app}} = \frac{I_{\text{tot}}}{n_{\text{el}}} \quad (4.1)$$

Για τη σύγκριση αποτελεσμάτων λαμβάνονται δύο ευθείες δεδομένων, που φαίνονται στο Σχ.4.3 .

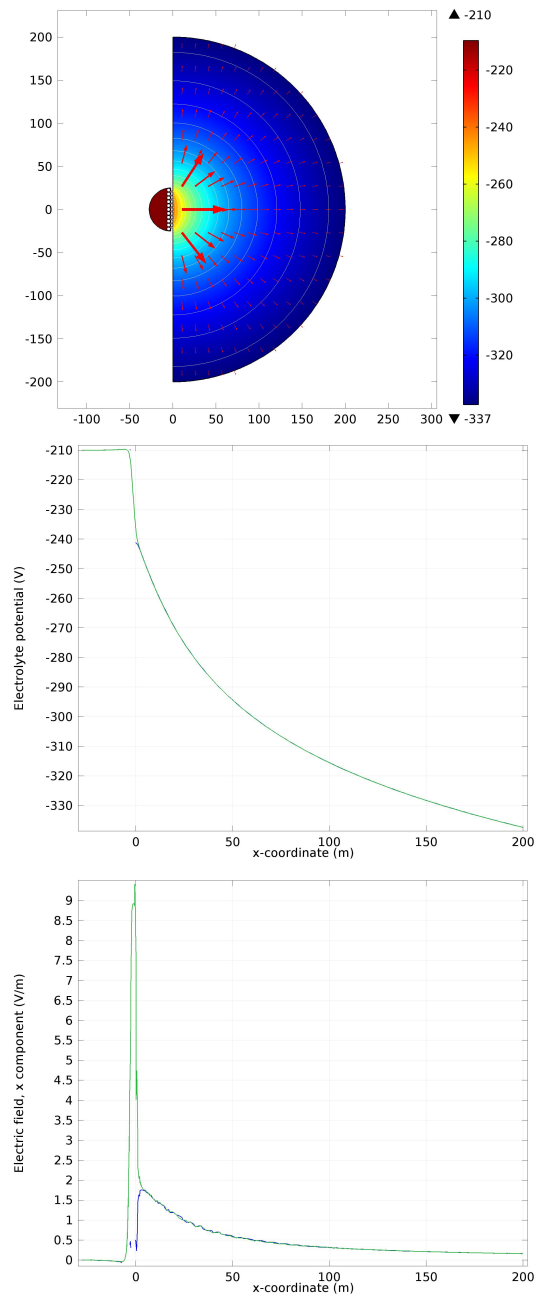


Σχήμα 4.3: Ευθεία δεδομένων με κενό, στον άξονα συμμετρίας  $y=0$  (ευθεία 1) (πάνω) και ευθεία δεδομένων χωρίς κενό, στον άξονα  $y=2.3$  m (ευθεία 2) (κάτω)

#### 4.1.1.1 Λειτουργία ηλεκτροδίων ως άνοδοι

Όταν τα ηλεκτρόδια λειτουργούν ως άνοδοι λαμβάνουν χώρα οι οξειδώσεις. Θεωρείται ότι το σύστημα διαρρέεται από συνολικό ρεύμα  $I_{\text{tot}}=1000$

A. Στην προσομοίωση γίνεται μελέτη μεταβάλλοντας σταδιακά το  $I_{\text{tot}}$ , από αρχική τιμή 10 A, σε τελική τιμή 1500 A, με βήμα 10 A.



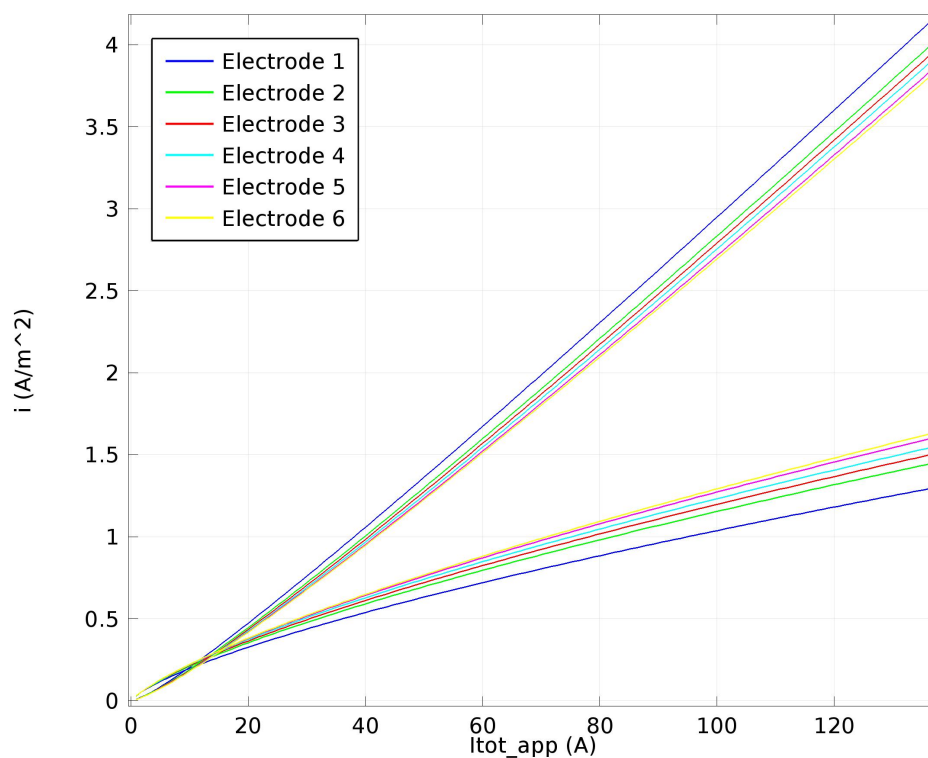
Σχήμα 4.4: Κατανομή δυναμικού στη ρεαλιστική γεωμετρία με 10 ανοίγματα και σε λειτουργία των ηλεκτροδίων ως άνοδοι (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω) για  $I_{\text{tot}}=1000 \text{ A}$  στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

Όπως φαίνεται από το Σχ. 4.4, τα διανύσματα του ρεύματος έχουν φορά από περιοχές υψηλού δυναμικού σε χαμηλότερου, πράγμα που είναι λογικό, καθώς ακολουθούν τη συμβατική φορά του ρεύματος, από περιοχές υψηλού δυναμικού σε χαμηλού.

Στο διάγραμμα κατανομής δυναμικού - απόστασης φαίνεται ότι τα ηλεκτρόδια δημιουργούν μια περιοχή σχεδόν σταθερού δυναμικού στην κοιλότητα που σχηματίζουν, ενώ το δυναμικό φαίνεται να μειώνεται σημαντικά, στην περιοχή που βρίσκεται ένα από τα ανοίγματα του φράγματος. Σε αποστάσεις μακριά από το φράγμα, το δυναμικό μειώνεται με τον ίδιο τρόπο που περιγράφει και η Εξ. 1.44. Προφανώς, η καμπύλη που αντιστοιχεί στην ευθεία 1 δεν είναι συνεχής, καθώς περιλαμβάνει περιοχές (το εσωτερικό ενός ηλεκτροδίου και έναν από τους βράχους του φράγματος) που δεν ανήκουν στο χωρίο που επιλύεται.

Στο διάγραμμα έντασης πεδίου - απόστασης, είναι εμφανές ότι η καμπύλη της ευθείας 1 κοντά στο φράγμα έχει πολύ μικρές εντάσεις ρεύματος, γεγονός που οφείλεται στο ότι ο βράχος μοντελοποιείται ως μόνωση. Από την άλλη, εφόσον στο άνοιγμα του φράγματος υπάρχει ηλεκτρολύτης, το ρεύμα διέρχεται από εκεί, εφόσον δεν μπορεί να διέλθει από τους βράχους. Γι' αυτό άλλωστε και μεγαλώνει πολύ η ένταση του πεδίου στο σημείο που υπάρχει το φράγμα.

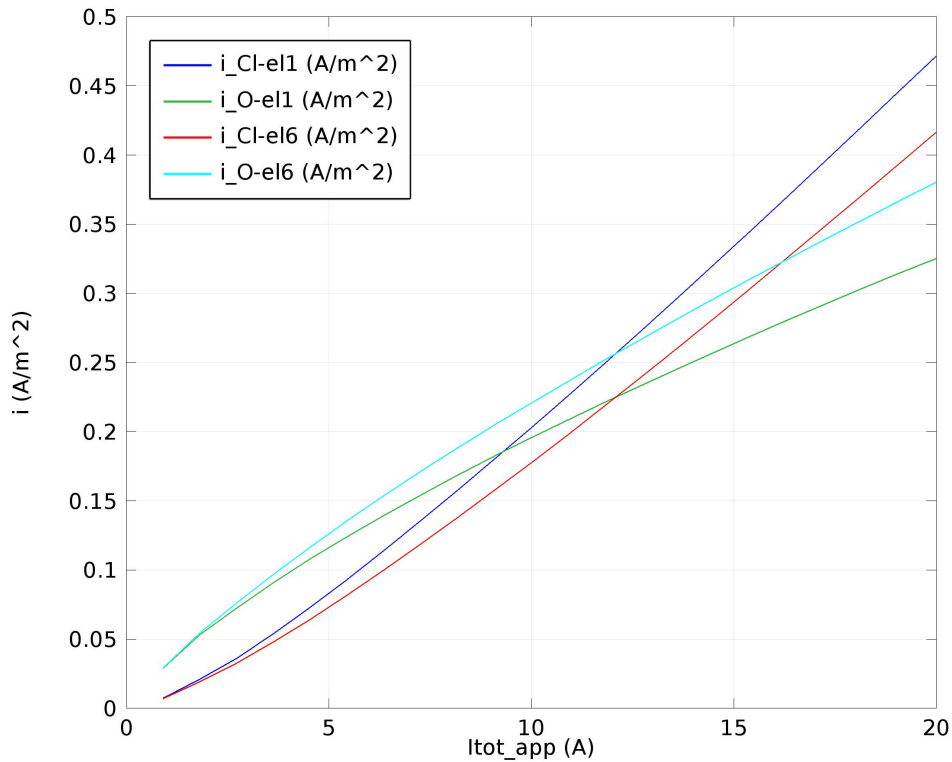
Για περαιτέρω αξιολόγηση του συστήματος κρίνεται χρήσιμο να ελεγχθεί και το διάγραμμα πυκνότητας ρευμάτων οξείδωσης ως προς το εφαρμοζόμενο ρεύμα  $I_{\text{tot,app}}$ , όπως φαίνεται στο Σχ. 4.5. Λόγω της συμμετρίας της γεωμετρίας ως προς τον άξονα  $y=0$ , τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τα ηλεκτρόδια που βρίσκονται κάτω από αυτόν συμπίπτουν με τα συμμετρικά τους, δηλαδή εκείνα που βρίσκονται πάνω από τον άξονα, με πολύ μικρές αποκλίσεις που οφείλονται σε τυχόν υπολογιστικά σφάλματα. Συνεπώς, τα ηλεκτρόδια 11, 10, 9, 8 και 7 ουσιαστικά συμπεριφέρονται όπως τα συμμετρικά τους 1, 2, 3, 4 και 5, αντίστοιχα. Έτσι για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων θα χρησιμοποιηθούν δεδομένα από τα ηλεκτρόδια 1 έως και 6.



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης  $Cl^-$  και ρεύματος οξείδωσης  $H_2O$  ως προς το συνολικό εφαρμοζόμενο ρεύμα στο ηλεκτρόδιο, για τα ηλεκτρόδια 1 έως και 6 για τη γεωμετρία με 10 ανοίγματα στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

Λόγω πολυπλοκότητας του Σχ. 4.5, επιλέγεται να μελετηθούν δύο “ακραία” ηλεκτρόδια, το 1 και 6 στο Σχ. 4.6.





Σχήμα 4.6: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης  $Cl^-$  και ρεύματος οξείδωσης  $H_2O$  ως προς το συνολικό εφαρμοζόμενο ρεύμα στο ηλεκτρόδιο, για τα ηλεκτρόδια 1 και 6 σε μία μικρή περιοχή  $I_{tot,app}$  για τη γεωμετρία με 10 ανοίγματα στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

Στο Σχ. 4.6 απεικονίζονται οι καμπύλες που αντιστοιχούν στα ηλεκτρόδια 1 και 6 για εποπτικούς λόγους σε ένα μικρό εύρος  $I_{tot,app}$ . Παρατηρείται ότι από κάποια τιμή εφαρμοζόμενου ρεύματος ευνοείται κινητικά η παραγωγή  $Cl_2$  έναντι της παραγωγής  $O_2$ , καθώς από αυτό το σημείο και έπειτα το ρεύμα οξείδωσης  $Cl^-$ , και κατ' επέκταση ο ρυθμός παραγωγής  $Cl_2$ , είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα οξείδωσης  $H_2O$ , δηλαδή από το ρυθμό παραγωγής  $O_2$ . Για το ηλεκτρόδιο 1, αυτή η τιμή  $I_{tot,app}$  είναι περίπου στα 9 A, ενώ για το ηλεκτρόδιο 6 είναι περίπου στα 16 A. Σημειώνεται ότι για τα ηλεκτρόδια 2, 3, 4 και 5 που παραλείφθηκαν από το Σχ. 4.6, οι τιμές εφαρμοζόμενου ρεύματος στις οποίες οι ρυθμοί παραγωγής χλωρίου και οξυγόνου είναι ίσοι, είναι ενδιάμεσες των τιμών που αναφέρονται παραπάνω. Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στην πολυπλοκότητα της γεωμετρίας που μελετάται. Ειδικότερα, εφόσον το ηλεκτρόδιο 1 βρίσκεται σε μεγαλύτερη απόσταση  $r$  από το ηλεκτρόδιο 6, λαμβάνοντας υπόψιν και την Εξ. 1.44, που υποδεικνύει ότι όσο αυξάνει η ακτινική απόσταση

μειώνεται το δυναμικό, είναι λογικό το δυναμικό του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στο ηλεκτρόδιο 1 να είναι μικρότερο από το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο 6.

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου σχετίζεται με το δυναμικό του ηλεκτρολύτη μέσω της σχέσης:

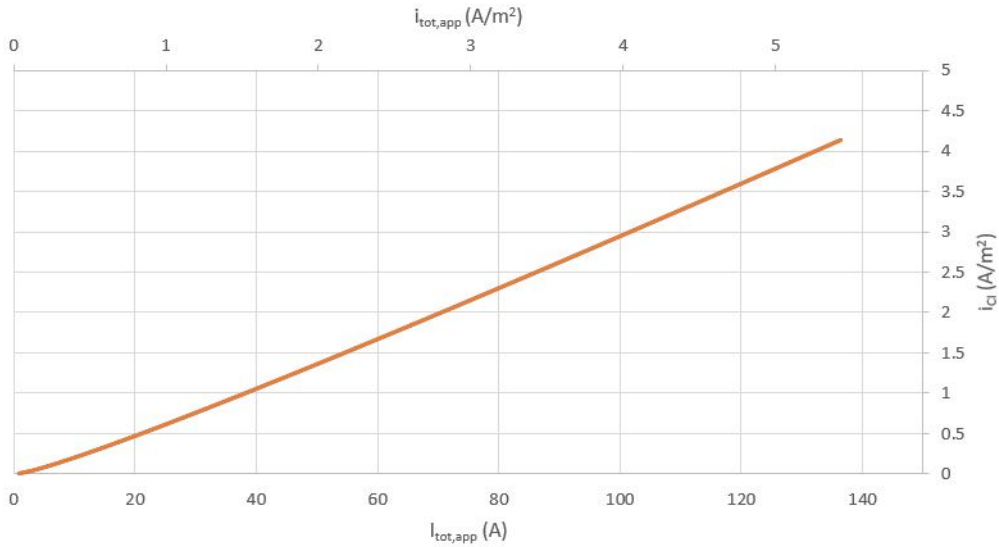
$$E = \Phi_s - \Phi \quad (4.2)$$

Παράλληλα, και το δυναμικό του μετάλλου  $\Phi_s$  είναι διαφορετικό για κάθε ηλεκτρόδιο, έτσι, ώστε η επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος να αντιστοιχεί στην τιμή του  $I_{\text{tot}}$ .

Έχοντας πει αυτά, αποδεικνύεται ότι η μετατόπιση του σημείου όπου εξισώνονται οι δύο πυκνότητες ρεύματος, οφείλεται αφενός στη γεωμετρία που μελετάται και αφετέρου στις κινητικές εκφράσεις που έχουν ληφθεί, οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από το είδος του ηλεκτροδίου που μοντελοποιείται.

Από το Σχ. 4.6 φαίνεται ότι για συνολικό ρεύμα συστήματος 1000 A ή ισοδύναμα για συνολικό ρεύμα ηλεκτροδίου 90.91 A, η παραγωγή χλωρίου ευνοείται κινητικά σε σχέση με την παραγωγή οξυγόνου.

Παρακάτω, στο Σχ. 4.7, επιλέγεται να μελετηθεί ενδεικτικά το ηλεκτρόδιο 1, προκειμένου να εξαχθούν ορισμένα συμπεράσματα για τη λειτουργία του συστήματος. Επιλέγεται να εξεταστεί η πυκνότητα ρεύματος χλωρίου ως προς το συνολικά επιβαλλόμενο ρεύμα στο ηλεκτρόδιο, αλλά και ως προς την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος. Αυτό είναι χρήσιμο, καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις ίσως είναι χρήσιμο να μειωθεί ο ρυθμός παραγωγής  $\text{Cl}_2$ , εφόσον είναι πιο επικίνδυνο από το  $\text{O}_2$ , το οποίο υπάρχει ούτως ή άλλως στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης  $\text{Cl}^-$  ως προς το συνολικά επιβαλλόμενο ρεύμα στο ηλεκτρόδιο  $I_{\text{tot,app}}$  (κάτω άξονας) και ως προς την επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος  $i_{\text{tot,app}}$  (πάνω άξονας) στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος. Με πορτοκαλί χρώμα απεικονίζεται η πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης  $\text{Cl}^-$

Τα μεγέθη  $I_{\text{tot,app}}$  και  $i_{\text{tot,app}}$  συνδέονται μεταξύ τους μέσω της σχέσης:

$$i_{\text{tot,app}} = \frac{I_{\text{tot,app}}}{S} = \frac{I_{\text{tot,app}}}{2\pi r_{\text{el}} d} \quad (4.3)$$

Από την Εξ. 4.3 είναι εμφανές ότι για να μειωθεί η πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης των χλωριόντων, μπορεί είτε να αυξηθεί ο αριθμός ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται, ώστε να μειωθεί το συνολικά επιβαλλόμενο ρεύμα, είτε να αυξηθεί η ακτίνα ή το ύψος των ηλεκτροδίων. Εφόσον ο κόλπος έχει δεδομένη επιφάνεια, πιο αποδοτικός τρόπος μείωσης της πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης χλωριόντων είναι η αύξηση ύψους των ηλεκτροδίων.

Στο πλαίσιο που μελετάται η παραγωγή χλωρίου, αξίζει να υπολογιστεί και η απόδοση του συστήματος σε χλώριο:

$$\epsilon_{\text{Cl}} = \frac{I_{\text{Cl}}}{I_{\text{tot}}} = \frac{\sum_{n=1}^{n_{\text{el}}} i_{\text{Cl}}}{\frac{I_{\text{tot}}}{2\pi r_{\text{el}} d}} \quad (4.4)$$

Εφόσον θεωρείται ότι οι μόνες οξειδώσεις που πραγματοποιούνται είναι αυτές των χλωριόντων και του νερού, έπεται ότι:

$$\epsilon_{\text{Cl}} + \epsilon_{\text{O}} = 1 \quad (4.5)$$

Με άλλα λόγια, θεωρείται ότι όλο το φορτίο που πάει στο σύστημα, χρησιμοποιείται εξ' ολοκλήρου για την παραγωγή χλωρίου και οξυγόνου, δεν υπάρχουν δηλαδή χωρητικά ρεύματα (ρεύματα φόρτισης ή εκφόρτισης διεπιφανειών) Για τιμή  $I_{\text{tot}}=1000$  A, η απόδοση σε χλώριο είναι περίπου 70% (69.5%), πράγμα που σημαίνει ότι η απόδοση σε οξυγόνο είναι περίπου ίση με 30%. Σε αντίστοιχα συστήματα, με διαφορετικό είδος ηλεκτροδίων, η εικόνα αυτή είναι αντίστροφη για τα δύο προϊόντα οξείδωσης [7]. Αυτό το αποτέλεσμα ίσως είναι ανεπιθύμητο τόσο για τη λειτουργία του συστήματος των ηλεκτροδίων, όσο και για την ποσότητα αέριου χλωρίου που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Χρησιμοποιώντας για κάθε ηλεκτρόδιο τις Εξ. 1.33, Εξ. 1.35 και πολλαπλασιάζοντας τις Εξ. 1.33 και Εξ. 1.35 με την Εξ. 1.37. Τελικά, αθροίζοντας τις ίδιες ποσότητες προκειμένου να εξαχθεί ένα συμπέρασμα για τη λειτουργία ολόκληρου του συστήματος, προκύπτουν οι ρυθμοί παραγωγής των αερίων, που σημειώνονται στον Πιν. 4.2.

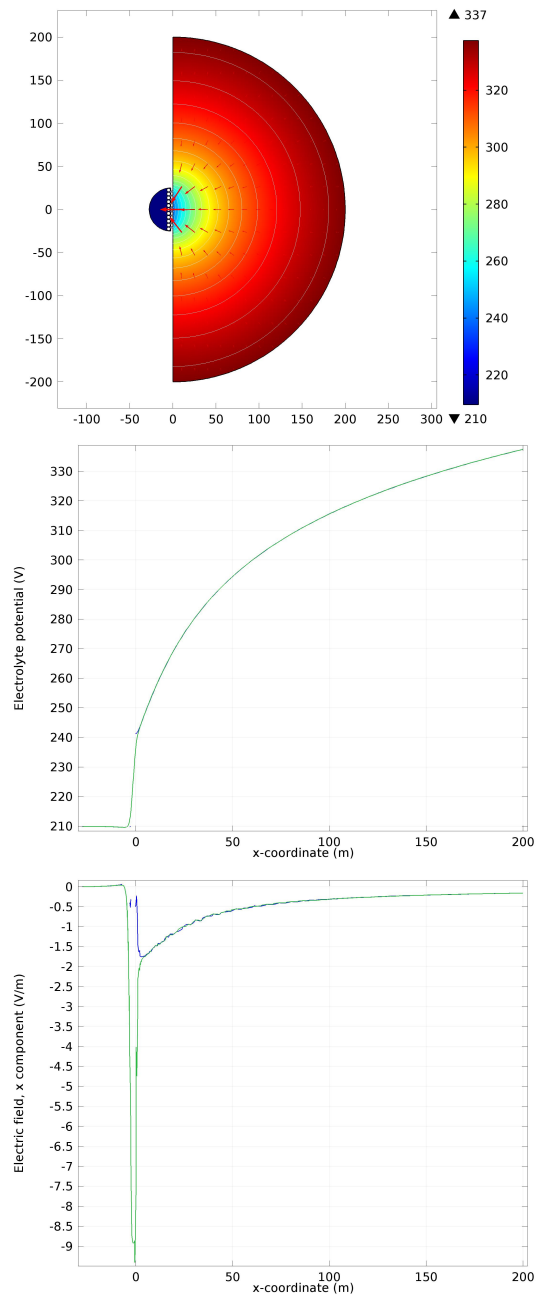
Πίνακας 4.2: Ρυθμός παραγωγής χλωρίου και οξυγόνου του συστήματος με 10 ανοίγματα ανά μονάδα χρόνου και σε διάστημα 3 μηνών για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

Προϊόν	$n$ (mol/s)	$V$ (L/s)	$V$ ( $\cdot 10^5$ L/(3 months) )
Χλώριο ( $\text{Cl}_2$ )	0.0036	0.0881	6.8538
Οξυγόνο ( $\text{O}_2$ )	0.0008	0.0194	1.5109

Η ποσότητα αέριου χλωρίου είναι σχεδόν 4.5 φορές μεγαλύτερη από αυτή του οξυγόνου. Για το λόγο αυτό, τίθεται ξανά το θέμα της προσπάθειας για μείωση της παραγωγής του χλωρίου.

#### 4.1.1.2 Λειτουργία των ηλεκτροδίων ως κάθοδοι

Όταν τα ηλεκτρόδια λειτουργούν ως κάθοδοι λαμβάνει χώρα η αναγωγή του νερού. Θεωρείται ότι το σύστημα διαρρέεται από συνολικό ρεύμα  $I_{\text{tot}}=1000$  A, με αντίστροφη πολικότητα αυτή τη φορά. Στην προσομοίωση γίνεται μέλση μεταβάλλοντας σταδιακά το  $I_{\text{tot}}$ , από αρχική τιμή -10 A, σε τελική τιμή -1500 A, με βήμα -10 A.



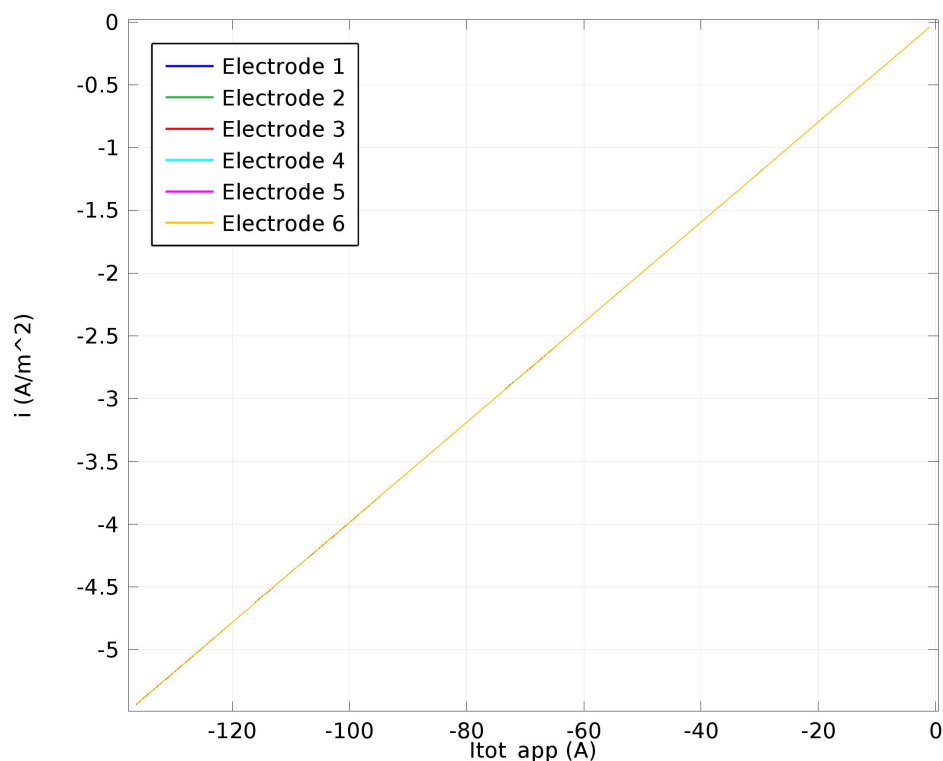
Σχήμα 4.8: Κατανομή δυναμικού στη ρεαλιστική γεωμετρία με 10 ανοίγματα και σε λειτουργία των ηλεκτροδίων ως κάθοδοι (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω) για  $I_{\text{tot}}=1000 \text{ A}$  στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

Όπως είναι αναμενόμενο, στο Σχ. 4.8, λόγω της συμβατικής φοράς του ρεύματος, στην κατανομή του δυναμικού σε όλη την επιφάνεια της γεωμετρίας που μελετάται, τα διανύσματα του ρεύματος έχουν φορά από περιοχές υψηλού δυναμικού σε χαμηλότερου, δηλαδή από την άπειρη απόσταση, προς τα ηλεκτρόδια.

Αυτό γίνεται πιο εύκολα αντιληπτό, εάν εξεταστεί και το διάγραμμα δυναμικού - απόστασης που περιλαμβάνει τις καμπύλες με δεδομένα της ευθείας 1 και της ευθείας 2, που απεικονίζονται στο Σχ. 4.3. Στο Σχ. 4.8 το δυναμικό αυξάνει όσο αυξάνει η απόσταση, γεγονός που οφείλεται στο ότι τα ηλεκτρόδια λειτουργούν ως κάθοδοι. Σε αποστάσεις μακριά από το φράγμα έχει τη μορφή της καμπύλης που περιγράφει η Εξ. 1.47, ενώ στο φράγμα μειώνεται απότομα, και στην περιοχή του κόλπου έχει σχεδόν σταθερή τιμή.

Μια διαφορετική μορφή του ίδιου φαινομένου αποτελεί το διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου - απόστασης. Μακριά από το φράγμα, η καμπύλη έχει τη μορφή της Εξ. 1.48 ενώ στο φράγμα, στην περίπτωση της ευθείας 2, η ένταση γίνεται πολύ αρνητική και μετά τείνει στο μηδέν, στην περιοχή του κόλπου.

Σε αντιστοιχία με τη μελέτη των ανόδων, στο Σχ. 4.9 κατασκευάζεται το διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος αναγωγής ως προς το εφαρμοζόμενο ρεύμα. Και σε αυτή την περίπτωση, λόγω συμμετρίας στο διάγραμμα, απεικονίζονται οι πυκνότητες ρευμάτων των ηλεκτροδίων 1 έως και 6.



Σχήμα 4.9: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος αναγωγής  $\text{H}_2\text{O}$  ως προς το συνολικό εφαρμοζόμενο ρεύμα στο ηλεκτρόδιο, για τα ηλεκτρόδια 1 έως και 6 για τη γεωμετρία με τα 10 ανοίγματα στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

Οι 6 καμπύλες δεν έχουν παρά αμελητέες διαφορές μεταξύ τους, που οφείλονται στους υπολογισμούς.

Εφόσον κατά τη μοντελοποίηση έχει θεωρηθεί ότι η μόνη αναγωγή που πραγματοποιείται είναι αυτή του νερού, θα πρέπει η απόδοση του συστήματος σε υδρογόνο να ισούται με τη μονάδα για κάθε τιμή επιβαλλόμενου ρεύματος  $I_{\text{tot}}$ . Αυτή η υπόθεση επιβεβαιώνεται και από τους υπολογισμούς.

Τέλος, χρησιμοποιώντας για κάθε ηλεκτρόδιο την Εξ. 1.36, αυτή πολλαπλασιάζεται με την Εξ. 1.37. Τελικά αθροίζοντας τις ποσότητες κάθε ηλεκτροδίου προκειμένου να εξαχθεί ένα συμπέρασμα για τη λειτουργία ολόκληρου του συστήματος, στον Πιν. 4.3 προκύπτουν οι ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου.

Πίνακας 4.3: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου του συστήματος με 10 ανοίγματα ανά μονάδα χρόνου και σε διάστημα 3 μηνών για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

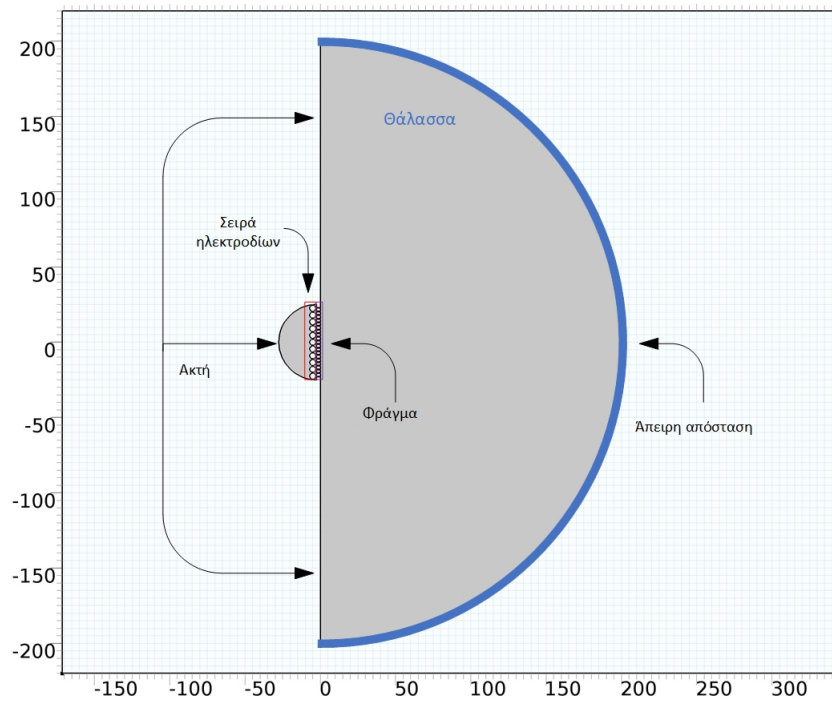
Προϊόν	$n$ (mol/s)	$V$ (L/s)	$V$ ( $\cdot 10^5$ L/(3 months) )
Υδρογόνο ( $H_2$ )	0.0052	0.1270	9.8743

Η μεγάλη ποσότητα υδρογόνου μπορεί να αποβεί επικίνδυνη, καθώς όσο αυξάνει η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα, τόσο αυξάνουν και οι πιθανότητες σχηματισμού εκρηκτικού μίγματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι μειώνοντας την πυκνότητα ρεύματος αναγωγής με τους τρόπους που αναφέρθηκαν στην Παράγραφο 4.1.1.1, μειώνεται και η ποσότητα υδρογόνου που εκλύεται στην ατμόσφαιρα.

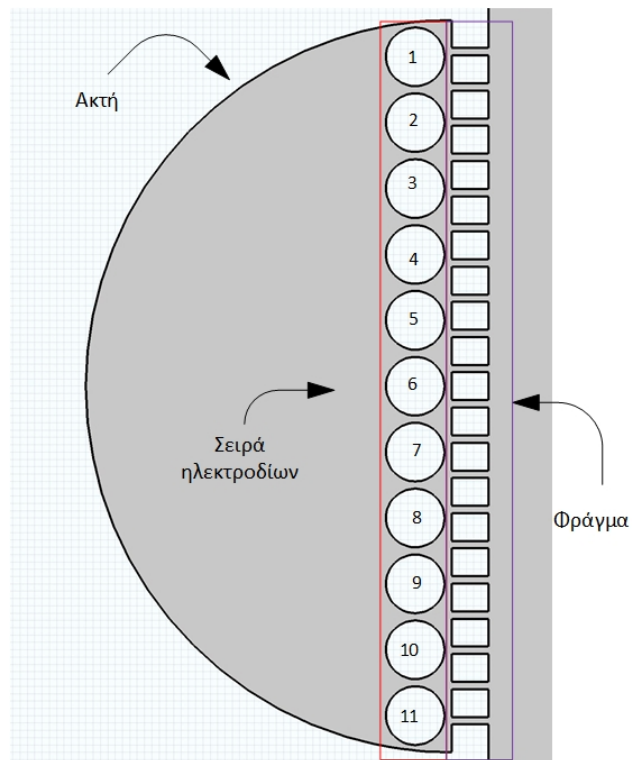
#### 4.1.2 Προσομοίωση φράγματος με 20 ανοίγματα

Το φράγμα προσομοιάζεται από ως μια κατασκευή με 20 ανοίγματα πλάτους 0.5 m, τα οποία ισαπέχουν μεταξύ τους. Η σειρά των ηλεκτροδίων απέχει απόσταση 0.5 m από το φράγμα ενώ και τα ηλεκτρόδια έχουν ακτίνα 2 m και ισαπέχουν μεταξύ τους. Το φράγμα θεωρείται ότι έχει μήκος 50 m και πλάτος 2.5 m. Ο κόλπος προσομοιάζεται ως ημικύκλιο με διάμετρο ίση με το μήκος του φράγματος. Η θάλασσα προσομοιάζεται και αυτή ως ημικύκλιο ακτίνας 200 m. Η συνολική γεωμετρία φαίνεται στο Σχ. 4.10 και η αρίθμηση των ηλεκτροδίων φαίνεται στο Σχ. 4.11. Οι συνοριακές συνθήκες, οι κινητικές παράμετροι και το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκαν είναι ίδια με αυτά που περιγράφονται στην Υποενότητα 4.1.1. Τέλος, το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε πυκνώθηκε τοπικά στο χώρο κοντά στα ηλεκτρόδια και μετά από μια μικρή απόσταση μετά το φράγμα καθώς επίσης και στα σύνορα της άπειρης απόστασης. Συνολικά απαρτιζόταν από 23622 στοιχεία.



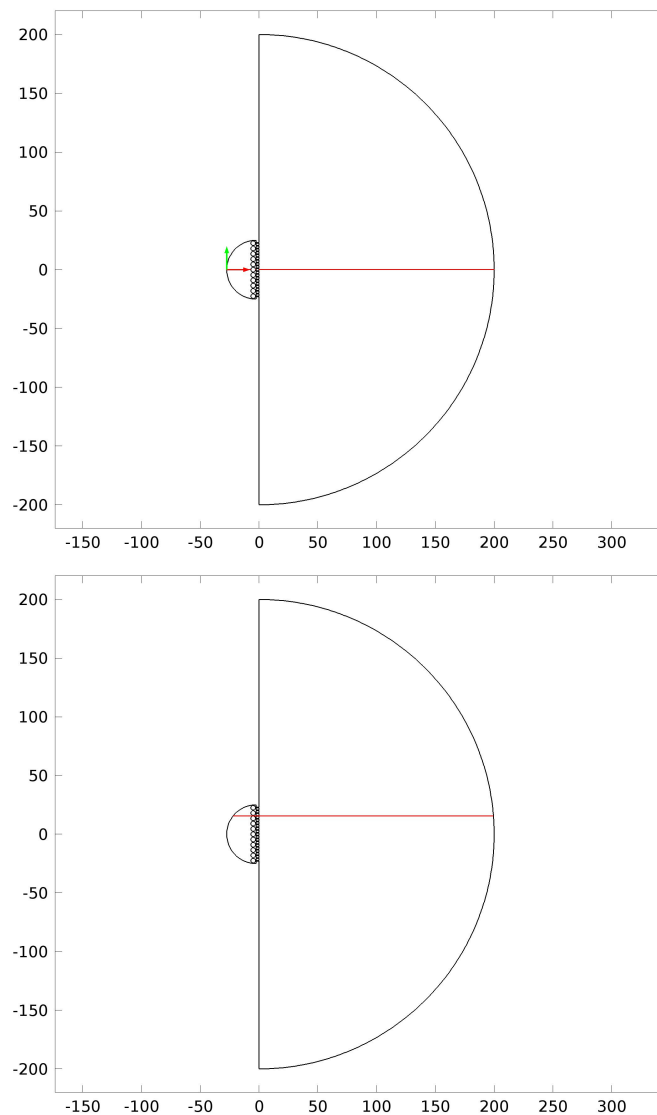


Σχήμα 4.10: Γεωμετρία με τον κόλπο, τα 11 ηλεκτρόδια, το φράγμα με τα 20 ανοίγματα και τη θάλασσα. Με μπλε γραμμή απεικονίζεται το σύνορο της άπειρης απόστασης και με μαύρη η ακτή και οι βράχοι του φράγματος που δρουν ως μόνωση. Εντός του κόκκινου πλαισίου βρίσκεται η σειρά των ηλεκτροδίων, εντός του μοβ πλαισίου βρίσκεται το φράγμα, ενώ γκρι είναι η θάλασσα (ηλεκτρολύτης)



Σχήμα 4.11: Αρίθμηση των ηλεκτροδίων στο φράγμα με τα 20 ανοίγματα

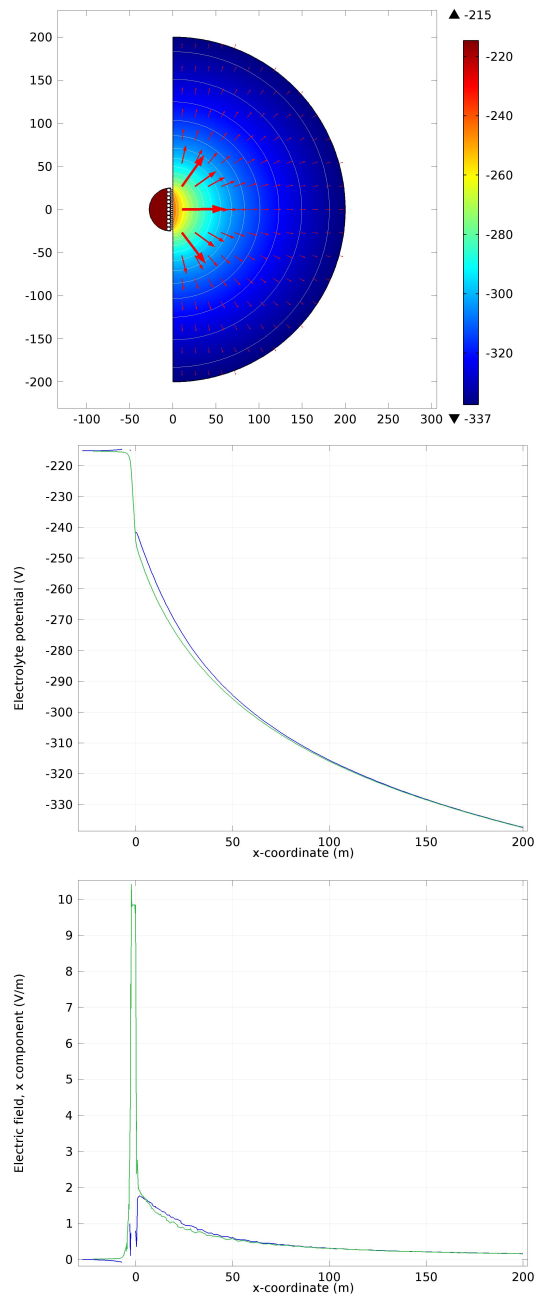
Για τη σύγκριση αποτελεσμάτων λαμβάνονται δύο ευθείες δεδομένων, που φαίνονται στο Σχ. 4.12.



Σχήμα 4.12: Ευθεία δεδομένων με κενό, στον άξονα συμμετρίας  $y=0$  (ευθεία 1) (πάνω) και ευθεία δεδομένων χωρίς κενό, στον άξονα  $y=15.6$  m (ευθεία 2) (κάτω)

#### 4.1.2.1 Λειτουργία ηλεκτροδίων ως άνοδοι

Όπως και στην περίπτωση της προσομοίωσης του φράγματος με 10 ανοίγματα, το  $I_{\text{tot}}$  μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε στην Παράγραφο 4.1.1.1.



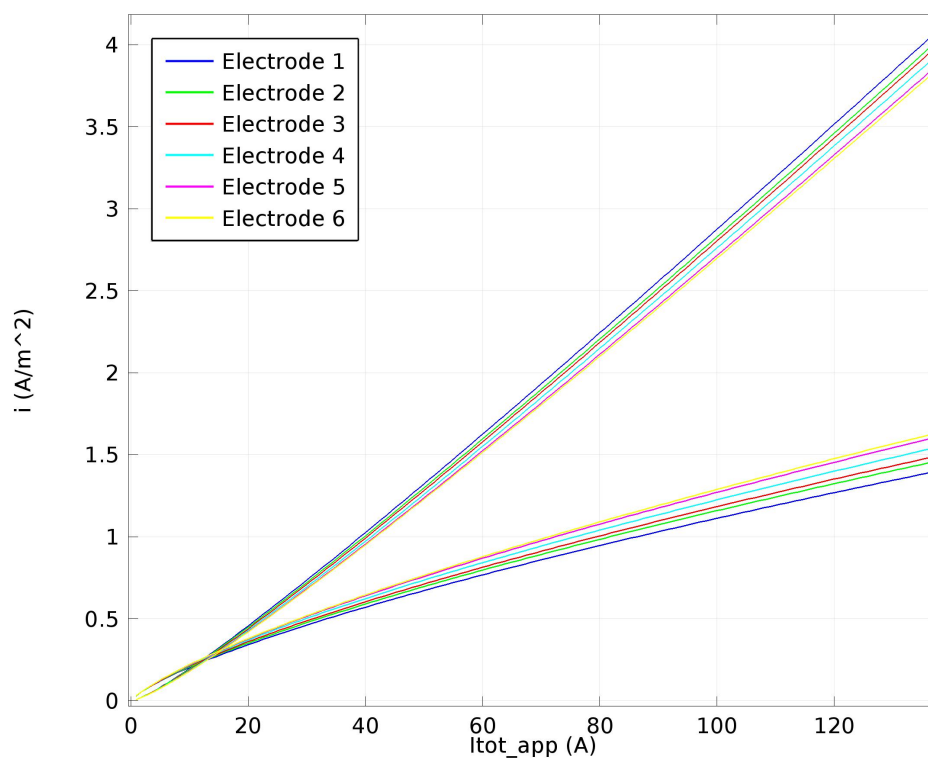
Σχήμα 4.13: Κατανομή δυναμικού στη ρεαλιστική γεωμετρία με 20 ανοίγματα και σε λειτουργία των ηλεκτροδίων ως άνοδοι (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω) για  $I_{\text{tot}}=1000 \text{ A}$  στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

Στο Σχ. 4.13, φαίνεται ότι η κατανομή δυναμικού σε όλη την επιφάνεια του χωρίου είναι όπως αναμένεται, δηλαδή το πεδίο σε μακρινές αποστάσεις τείνει να γίνει ομογενές και τα διανύσματα του ρεύματος απομακρύνονται από την περιοχή των ηλεκτροδίων, η οποία είναι περιοχή υψηλού δυναμικού, σύμφωνα με τη φορά του ρεύματος.

Στο διάγραμμα κατανομής - απόστασης, που περιλαμβάνει δεδομένα από τις ευθείες 1 και 2, παρατηρείται ότι στην περιοχή του κόλπου το δυναμικό είναι σχεδόν σταθερό. Στην περιοχή του ηλεκτροδίου και του φράγματος παρουσιάζεται ασυνέχεια για την ευθεία 1, εφόσον αυτά δεν μοντελοποιούνται, ενώ για την ευθεία 2 -που δεν διέρχεται από αυτές- η καμπύλη είναι συνεχόμενη με το δυναμικό να μειώνεται απότομα στο εύρος του ανοίγματος. Σε απόσταση μακριά από το φράγμα οι δύο καμπύλες συμπίπτουν και μειώνονται ανάλογα με το αντίστροφο της ακτινικής απόστασης, όπως περιγράφεται και στην Εξ. 1.44. Η μικρή απόκλισή τους στην περιοχή αμέσως μετά το φράγμα, οφείλεται στο γεγονός ότι οι δύο αυτές ευθείες απέχουν αρκετά μεταξύ τους.

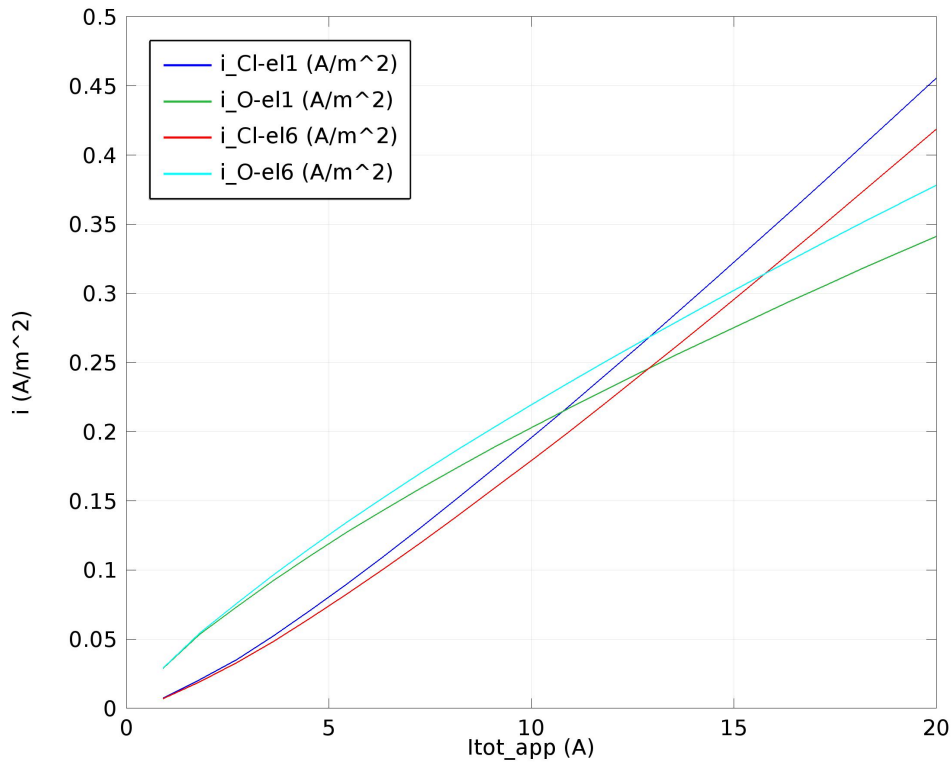
Στο διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου - απόστασης, η ένταση του πεδίου είναι σχεδόν μηδέν εντός της κοιλότητας των ηλεκτροδίων, εφόσον το δυναμικό εκεί είναι σχεδόν σταθερό. Στην περιοχή του φράγματος, για την ευθεία 1 που έχει ασυνέχειες, η ένταση μειώνεται μεταξύ του ηλεκτροδίου και του φράγματος και μετά το φράγμα, αυξάνει μέχρι ένα σημείο από το οποίο και έπειτα μειώνεται. Για την ευθεία 2, στην περιοχή των ηλεκτροδίων και του φράγματος, η ένταση αυξάνει απότομα και έπειτα μειώνεται συνεχώς ώσπου συμπίπτει με την καμπύλη της ευθείας 1, η οποία έχει τη μορφή που δείχνει και η Εξ. 1.46.

Στη συνέχεια, στο Σχ. 4.14, εξετάζεται το διάγραμμα πυκνότητας ρευμάτων οξείδωσης ως προς  $I_{\text{tot,app}}$ .



Σχήμα 4.14: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης  $\text{Cl}^-$  και ρεύματος οξείδωσης  $\text{H}_2\text{O}$  ως προς το συνολικό εφαρμοζόμενο ρεύμα στο ηλεκτρόδιο, για τα ηλεκτρόδια 1 έως και 6 για τη γεωμετρία με τα 20 ανοίγματα στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

Στο Σχ. 4.15 επιλέγεται να γίνει το ίδιο διάγραμμα για τα ηλεκτρόδια 1 και 6 προκειμένου να εντοπιστούν τα εφαρμοζόμενα ρεύματα στα οποία τα ρεύματα των δύο οξειδώσεων, και συνεπώς οι ρυθμοί παραγωγής χλωρίου και οξυγόνου, είναι ίσα.



Σχήμα 4.15: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης  $Cl^-$  και ρεύματος οξείδωσης  $H_2O$  ως προς το συνολικό εφαρμοζόμενο ρεύμα στο ηλεκτρόδιο, για τα ηλεκτρόδια 1 και 6 για τη γεωμετρία με 20 ανοίγματα στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

Από το Σχ. 4.15 φαίνεται ότι για το ηλεκτρόδιο 1 το  $I_{tot,app}$  για το οποίο εξισώνονται οι δύο πυκνότητες ρεύματος είναι περίπου 11 A, ενώ για το ηλεκτρόδιο 6 είναι περίπου 16 A. Για τα ηλεκτρόδια 2, 3, 4 και 5 τα αντίστοιχα εφαρμοζόμενα ρεύματα έχουν τιμές μεταξύ 10 και 16 A, δηλαδή μεταξύ των εφαρμοζόμενων ρευμάτων στα ηλεκτρόδια 1 και 6.

Συγκρίνοντας τα Σχ. 4.6 και Σχ. 4.15 μεταξύ τους, φαίνεται ότι για το ηλεκτρόδιο 1 το εφαρμοζόμενο ρεύμα,  $I_{tot,app}$  στο οποίο εξισώνονται οι πυκνότητες ρεύματος είναι λίγο μεγαλύτερο. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο διαφορετικό δυναμικό ηλεκτροδίου  $E$  που υπολογίζεται, λόγω της διαφορετικής γεωμετρίας, το οποίο στην περίπτωση των ανοιγμάτων είναι μικρότερο κατά μέσο όρο. Δεν μπορεί να ειπωθεί εάν και ποια μοντελοποίηση είναι πιο αξιόπιστη ή πιο ακριβής, καθώς η καθεμία παρουσιάζει κάτι διαφορετικό.

Χρησιμοποιώντας για κάθε ηλεκτρόδιο τις Εξ. 1.33, Εξ. 1.35 και πολλαπλασιάζοντας τις Εξ. 1.33 και Εξ. 1.35 με την Εξ. 1.37, στον Πιν. 4.4

προκύπτουν οι ποσότητες αερίων για όλο το σύστημα των ηλεκτροδίων.

Πίνακας 4.4: Ρυθμός παραγωγής χλωρίου και οξυγόνου του συστήματος με 20 ανοίγματα ανά μονάδα χρόνου και σε διάστημα 3 μηνών για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

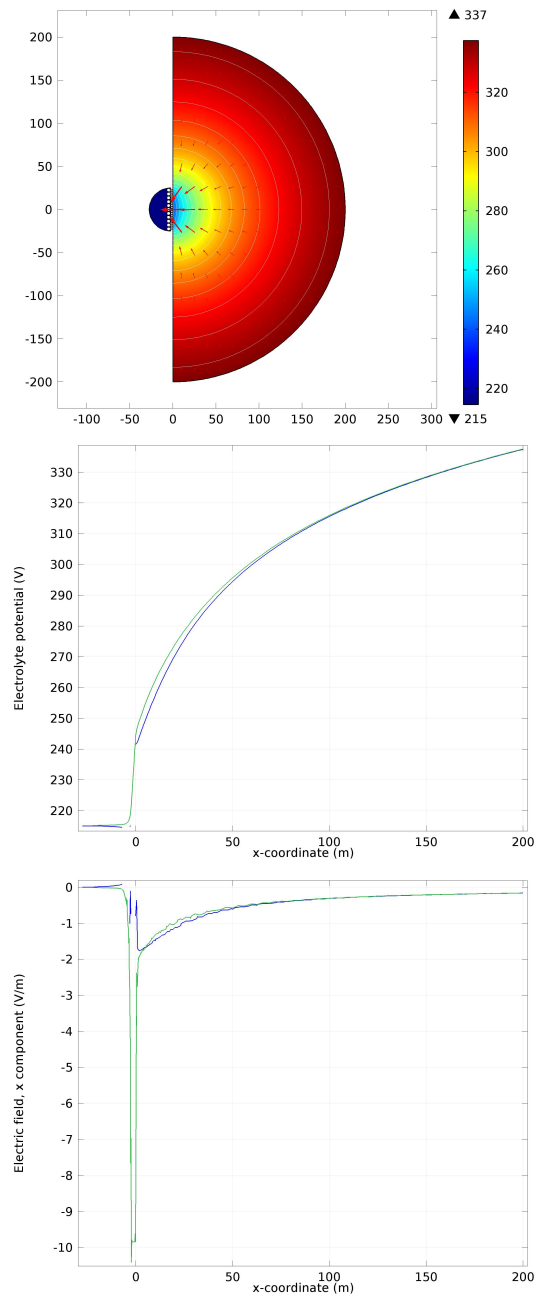
Προϊόν	$n$ (mol/s)	$V$ (L/s)	$V$ ( $\cdot 10^5$ L/(3 months) )
Χλώριο ( $\text{Cl}_2$ )	0.0036	0.0878	6.8287
Οξυγόνο ( $\text{O}_2$ )	0.0008	0.0196	1.5231

Συγκρίνοντας τους Πιν. 4.2 και Πιν. 4.4 φαίνεται ότι οι ποσότητες σε χλώριο και οξυγόνο είναι ελαφρώς μειωμένες, γεγονός που οφείλεται στις μικρότερες πυκνότητες ρεύματος που υπολογίζονται στη γεωμετρία με τα 20 ανοίγματα στο φράγμα. Παρόλα αυτά, ουσιαστικά οι διαφορές αυτές δεν είναι σημαντικές.

#### 4.1.2.2 Λειτουργία των ηλεκτροδίων ως κάθοδοι

Αντίστοιχα με την περίπτωση της προσομοίωσης του φράγματος με 10 ανοίγματα, το  $I_{\text{tot}}$  μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε στην Παράγραφο 4.1.1.2.





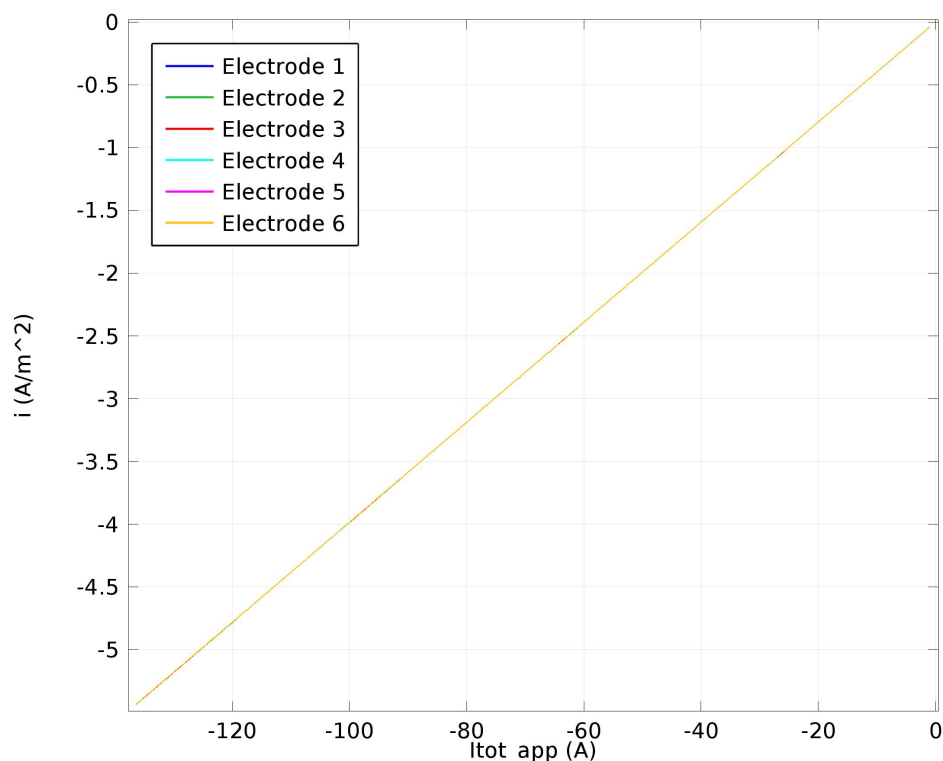
Σχήμα 4.16: Κατανομή δυναμικού στη ρεαλιστική γεωμετρία με 20 ανοίγματα και σε λειτουργία των ηλεκτροδίων ως κάθοδοι (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω) για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

Στο Σχ. 4.16 η κατανομή του δυναμικού στην επιφάνεια της γεωμετρίας με τα 20 ανοίγματα στο φράγμα, έχει τη μορφή που θα ανέμενε κανείς να έχει όταν τα ηλεκτρόδια λειτουργούν ως κάθοδοι, με τα διανύσματα του ρεύματος να έχουν φορά από την άπειρη απόσταση προς τη σειρά ηλεκτροδίων.

Στο διάγραμμα δυναμικού - απόστασης, που περιλαμβάνει τις καμπύλες με δεδομένα της ευθείας 1 και της ευθείας 2 που απεικονίζονται στο Σχ. 4.12, φαίνεται ότι το δυναμικό αυξάνει όσο αυξάνει η απόσταση. Σε αποστάσεις μακριά από το φράγμα έχει τη μορφή της καμπύλης που περιγράφει η Εξ. 1.47, ενώ στο φράγμα μειώνεται απότομα και στην περιοχή του κόλπου έχει σχεδόν σταθερή τιμή. Η μικρή διαφορά στις καμπύλες των ευθειών 1 και 2 οφείλονται στη μεγάλη μεταξύ τους απόσταση.

Το ίδιο φαινόμενο απεικονίζεται και στο διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου - απόστασης. Μακριά από το φράγμα, η καμπύλη έχει τη μορφή της Εξ. 1.48 ενώ στο φράγμα, στην περίπτωση της ευθείας 2, η ένταση γίνεται πολύ αρνητική και μετά τείνει στο μηδέν, στην περιοχή του κόλπου, που είναι περιοχή με σχεδόν σταθερό δυναμικό.

Στη συνέχεια, στο Σχ. 4.17 κατασκευάζεται το διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος αναγωγής ως προς το εφαρμοζόμενο ρεύμα για τα ηλεκτρόδια 1 έως και 6.



Σχήμα 4.17: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος αναγωγής  $\text{H}_2\text{O}$  ως προς το συνολικό εφαρμοζόμενο ρεύμα στο ηλεκτρόδιο, για τα ηλεκτρόδια 1 έως και 6 για τη γεωμετρία με τα 20 ανοίγματα στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

Οι 6 καμπύλες φαίνεται να ταυτίζονται, αν και έχουν πολύ μικρές διαφορές μεταξύ τους.

Όπως είναι αναμενόμενο, δεδομένου του ότι δεν έχουν ληφθεί υπόψιν άλλες αναγωγικές αντιδράσεις, από τους υπολογισμούς προκύπτει ότι η απόδοση του συστήματος σε υδρογόνο να ισούται με τη μονάδα για κάθε τιμή επιβαλλόμενου ρεύματος  $I_{\text{tot}}$ .

Τέλος, χρησιμοποιώντας για κάθε ηλεκτρόδιο την Εξ. 1.36, πολλαπλασιάζοντάς την με την Εξ. 1.37, προκύπτουν οι ποσότητες αέριων προϊόντων για όλο το σύστημα των ηλεκτροδίων, που φαίνονται στον Πιν. 4.5.

Πίνακας 4.5: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου του συστήματος με 20 ανοίγματα ανά μονάδα χρόνου και σε διάστημα 3 μηνών για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

Προϊόν	$n$ (mol/s)	$V$ (L/s)	$V$ ( $\cdot 10^5$ L/(3 months) )
Υδρογόνο ( $\text{H}_2$ )	0.0052	0.1270	9.8741

Αξιίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της καθοδικής λειτουργίας των ηλεκτροδίων με το φράγμα να έχει 20 ανοίγματα, δεν παρατηρούνται διαφορές από την αντίστοιχη περίπτωση με 10 ανοίγματα.

Σε σύγκριση της ανοδικής και της καθοδικής λειτουργίας των ηλεκτροδίων -είτε με 10 είτε με 20 ανοίγματα- είναι εμφανές ότι όσο πιο περίπλοκο είναι το σύστημα, όσον αφορά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, τόσο περισσότερο παρατηρούνται διαφορές στους υπολογισμούς. Ειδικότερα, στην ανοδική λειτουργία φαίνεται ότι κάθε ηλεκτρόδιο παρουσιάζει παρατηρήσιμες διαφορές μεταξύ των πυκνοτήτων των δύο ρευμάτων οξείδωσης. Αντιθέτως, στην καθοδική λειτουργία αυτό το φαινόμενο δεν εντοπίζεται.

## 4.2 Τριτοταγής κατανομή ρεύματος σε ρεαλιστική γεωμετρία

Στην επίλυση του προβλήματος με την τριτοταγή κατανομή, επιλύονται μεν τα σενάρια που επιλύθηκαν και στην Ενότητα 4.1, αλλά με τη χρήση ενός πιο πλήρους μοντέλου περιγραφής του συστήματος, καθώς τώρα μπορούν να ληφθούν υπόψη η διάχυση των ιόντων και η συναγωγή του ρευστού. Παρόλο που στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος μπορεί να μελετηθεί και η κίνηση του ρευστού, εν προκειμένω της θάλασσας, επιλέγεται να επιλυθεί το πρόβλημα με τη θάλασσα να είναι ένα στάσιμο μέσο. Αν και αυτή η θεώρηση δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, επιλέγεται έτσι, ώστε τα αποτελέσματα που εξάγονται να είναι αυτά για το χειρότερο σενάριο, όπου τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης δεν απομακρύνονται με άλλο τρόπο από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, παρά με διάχυση. Για τα ιόντα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος λαμβάνονται οι συντελεστές διάχυσης που φαίνονται στον Πιν. 4.6 [28]:

Πίνακας 4.6: Συντελεστές διάχυσης ιόντων του ηλεκτρολυτικού διαλύματος σε άπειρη αραιώση [28]

Ιόν τύπου $k$	$D_k$ ( $\cdot 10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s)
Na <sup>+</sup>	1.334
Cl <sup>-</sup>	2.032
H <sup>+</sup>	9.311
OH <sup>-</sup>	5.273

Για τη μοντελοποίηση, λαμβάνεται ότι δεν υπάρχει ροή  $\mathbf{j}_k$  στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, του φράγματος και της ακτής. Επιπλέον, θεωρείται ότι σε άπειρη απόσταση  $r_{\text{inf}}$ , οι συγκεντρώσεις των ιόντων Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, και OH<sup>-</sup> του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι ίσες με τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση Na<sup>+</sup> υπολογίζεται μέσω της ηλεκτροουδετερότητας, όπως φαίνεται στην Εξ. 1.51. Επειδή πλέον η ροή ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν οφείλεται αποκλειστικά στη βαθμίδα δυναμικού, δηλαδή δεν ακολουθεί το νόμο του Ohm, η συνοριακή συνθήκη του Infinite Electrolyte στην άπειρη απόσταση δεν μπορεί να εφαρμοστεί. Έτσι, επιλέγεται να εφαρμοστεί η συνοριακή συνθήκη  $\Phi_{\text{bnd}}=0$  V.

Σημειώνεται ότι το πλέγμα επίλυσης είναι το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε και στη δευτεροταγή δομή, στην Ενότητα 4.1. Τέλος, τόσο στην ανοδική όσο και στην καθοδική λειτουργία των ηλεκτροδίων, στις περιπτώσεις

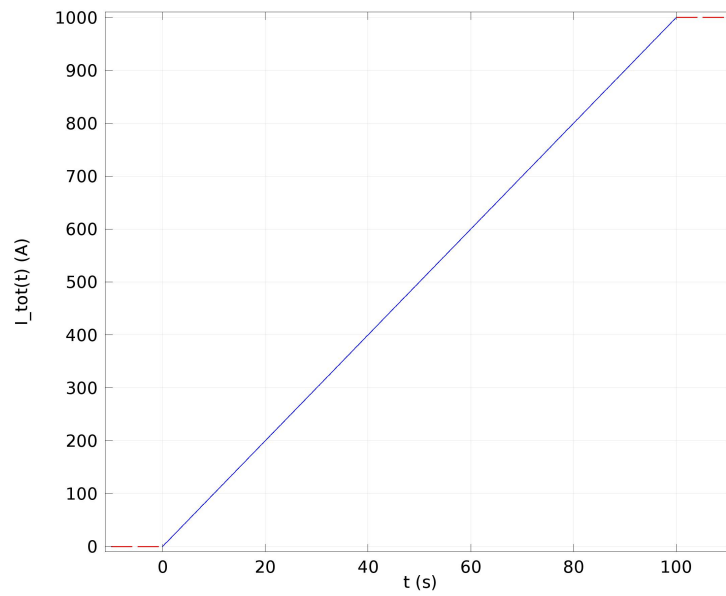
προσομοίωσης του φράγματος με 10 και 20 ανοίγματα, το συνολικά επιβαλλόμενο ρεύμα στο σύστημα,  $I_{\text{tot}}$ , μεταβάλλεται ως συνάρτηση του χρόνου, που φαίνεται στα Σχ. 4.18 και Σχ. 4.23. Με άλλα λόγια, μεταβάλλοντας το χρόνο, μεταβάλλεται και το επιβαλλόμενο ρεύμα στο σύστημα. Ακόμη, το χρονικό διάστημα στο οποίο επιλύεται το πρόβλημα είναι μεγαλύτερο από το χρονικό διάστημα που μεταβάλλεται το  $I_{\text{tot}}$ , προκειμένου να βρεθεί και η λύση στη μόνιμη κατάσταση.

#### 4.2.1 Προσομοίωση φράγματος με 10 ανοίγματα

Η γεωμετρία που μελετάται είναι η ίδια με τη γεωμετρία που περιγράφεται στην Υποενότητα 4.1.1 και απεικονίζεται στο Σχ. 4.1. Επιπλέον, οι ευθείες δεδομένων που λαμβάνονται για την εξαγωγή περαιτέρω αποτελεσμάτων είναι αυτές που λήφθηκαν και στην περίπτωση της δευτεροταγούς κατανομής, και φαίνονται στο Σχ. 4.3. Το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε πυκνώθηκε τοπικά στο χώρο κοντά στα ηλεκτρόδια και μιας μικρής απόστασης μετά το φράγμα και στα σύνορα της άπειρης απόστασης και απαρτιζόταν συνολικά από 22420 στοιχεία.

##### 4.2.1.1 Λειτουργία ηλεκτροδίων ως άνοδοι

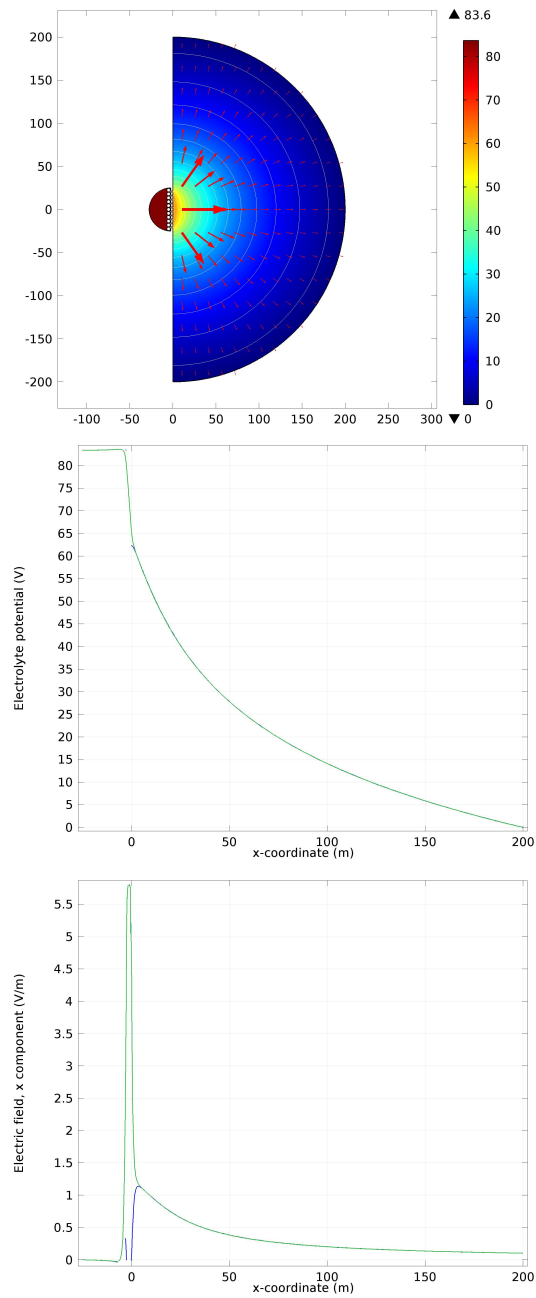
Για την επίλυση του προβλήματος, χρησιμοποιείται μια συνάρτηση που μεταβάλλει το επιβαλλόμενο ρεύμα στο σύστημα,  $I_{\text{tot}}$ , από 0 A, μέχρι 1000 A, με βήμα 10 A. Η συνάρτηση αυτή φαίνεται στο Σχ. 4.18.



Σχήμα 4.18: Συνάρτηση επιβαλλόμενου ρεύματος  $I_{\text{tot}}$  ως προς το χρόνο στην ανοδική λειτουργία

Πρέπει να σημειωθεί ότι για χρόνο μεγαλύτερο από 100 s, όπου σταματά να εφαρμόζεται η γραμμική επιβολή, το συνολικά επιβαλλόμενο ρεύμα έχει σταθερή τιμή 1000 A.

Αρχικά, στο Σχ. 4.19 ελέγχονται οι κατανομές δυναμικού και ηλεκτρικού πεδίου σε μόνιμη κατάσταση, όπως και στην περίπτωση της δευτεροταγούς κατανομής του ρεύματος.



Σχήμα 4.19: Κατανομή δυναμικού στη ρεαλιστική γεωμετρία με 10 ανοίγματα και σε λειτουργία των ηλεκτροδίων ως άνοδοι (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω) για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος στη μόνιμη κατάσταση. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

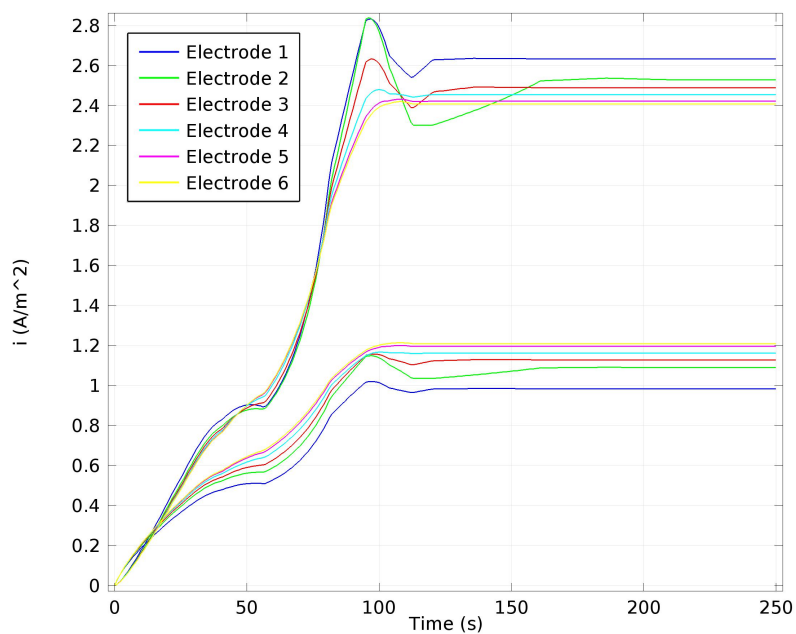


Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.19, στην κατανομή δυναμικού σε όλη τη γεωμετρία που μελετάται, τα διανύσματα του ρεύματος είναι κάθετα στις δυναμικές γραμμές στον ηλεκτρολύτη και έχουν φορά όπως υποδεικνύει η συμβατική φορά του ρεύματος.

Στο διάγραμμα δυναμικού - απόστασης, φαίνεται ότι στην κοιλότητα του κόλπου και μέχρι τη σειρά των ηλεκτροδίων, το δυναμικό είναι σχεδόν σταθερό, κι έπειτα μειώνεται με τη μορφή που αναμένεται, δηλαδή με τη μορφή που υποδεικνύει η Εξ. 1.44, μέχρις ότου φτάσει στην τιμή του δυναμικού αναφοράς  $\Phi_{\text{bnd}}$  στην απόσταση  $r_{\text{inf}}$ . Στην ευθεία 1 είναι αναμενόμενο να υπάρχουν ασυνέχειες, καθώς σε αυτή περιλαμβάνονται οι περιοχές του ηλεκτροδίου και του βράχου, που δε μοντελοποιούνται. Επιπλέον, φαίνεται ότι στην περιοχή του ηλεκτρολύτη μεταξύ του ηλεκτροδίου και του βράχου, το δυναμικό κυμαίνεται στα επίπεδα του δυναμικού εντός της κοιλότητας, ενώ παρατηρείται πτωτική τάση.

Αυτό ακριβώς απεικονίζεται και στο διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου - απόστασης. Στην περίπτωση της ευθείας 1, η πτωτική τάση που παρατηρήθηκε στο διάγραμμα δυναμικού - απόστασης, μεταφράζεται σε μείωση της έντασης, λόγω του βράχου που λειτουργεί ως μονωτής. Μετά το τέλος του φράγματος, η ένταση αυξάνει μέχρις ότου ομαλοποιηθεί, όπου και ταυτίζεται με την καμπύλη της ευθείας 2. Κατόπιν, και οι δύο καμπύλες τείνουν σε ολόένα και μικρότερη ένταση πεδίου. Στην περίπτωση της ευθείας 2, εφόσον το ρεύμα δεν μπορεί να διέλθει από τους βράχους, στα ανοίγματα από τα οποία διέρχεται ο ηλεκτρολύτης, εντοπίζεται απότομη αύξηση, κι έπειτα μείωση, της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου.

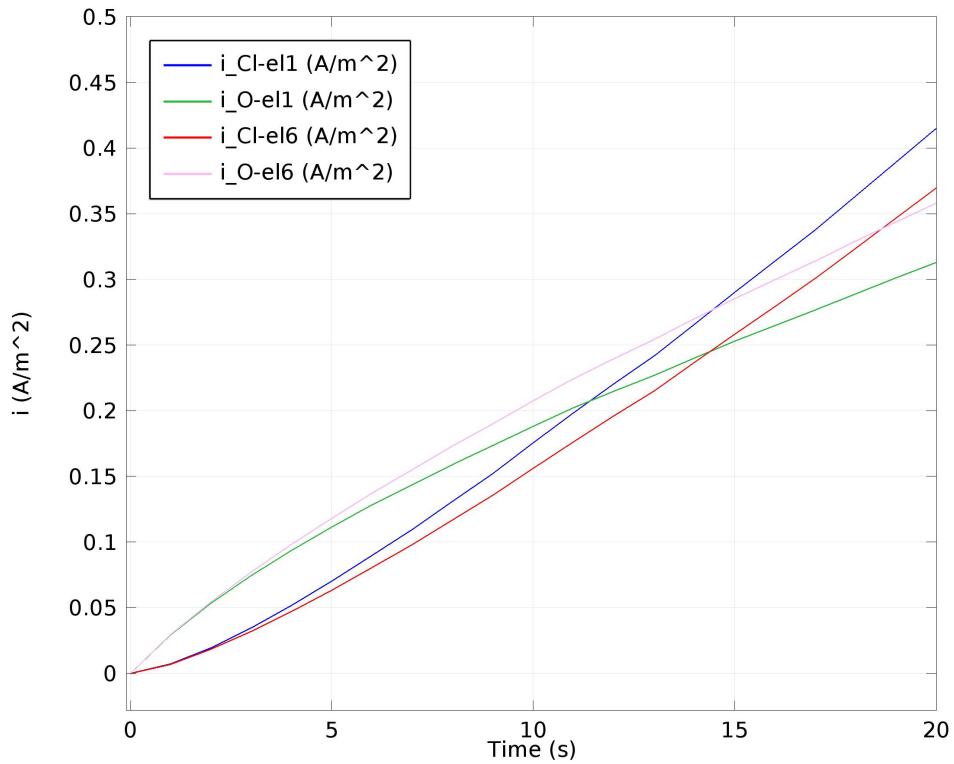
Στη συνέχεια, μελετάται το διάγραμμα πυκνότητας ρευμάτων οξείδωσης ως προς το χρόνο. Σημειώνεται ότι στο Σχ. 4.20 μελετώνται τα ηλεκτρόδια 1, 2, 3, 4, 5 και 6. Οι καμπύλες των υπόλοιπων παραλείπονται, λόγω συμμετρίας της γεωμετρίας, καθώς συμπίπτουν με καμπύλες των παραπάνω ηλεκτροδίων.



Σχήμα 4.20: Διάγραμμα πυκνότητας ρευμάτων οξείδωσης  $\text{Cl}^-$  και  $\text{H}_2\text{O}$  ως προς το χρόνο, για τα ηλεκτρόδια 1 και 6 για τη γεωμετρία με τα 10 ανοίγματα στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος

Σημειώνεται ότι από τη χρονική στιγμή 100 s και έπειτα σταματά να μεταβάλλεται το  $I_{\text{tot}}$ . Παρατηρείται ότι περίπου μετά τα 120 s οι τιμές πυκνότητας ρεύματος αποκτούν σταθερή τιμή.

Χάριν ευκολίας, στο Σχ. 4.21 γίνεται το ίδιο διάγραμμα για τα ηλεκτρόδια 1 και 6, ως δύο αχραίες περιπτώσεις της γεωμετρίας.



Σχήμα 4.21: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης  $Cl^-$  και ρεύματος οξείδωσης  $H_2O$  ως προς το χρόνο, για τα ηλεκτρόδια 1 και 6, σε μία μικρή περιοχή του χρόνου για τη γεωμετρία με 10 ανοίγματα στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος

Ο χρόνος συνδέεται άμεσα με το επιβαλλόμενο ρεύμα  $I_{tot}$ . Έτσι, τη στιγμή  $t=0$  είναι  $I_{tot}=0$  A, την  $t=1$ ,  $I_{tot}=10$  A, την  $t=2$ ,  $I_{tot}=20$  A κ.ο.κ. Για το ηλεκτρόδιο 1, οι πυκνότητες ρεύματος οξείδωσης  $Cl^-$  και  $H_2O$  εξισώνονται περίπου τη στιγμή  $t=11$ , που αντιστοιχεί σε  $I_{tot}=110$  A ή ισοδύναμα  $I_{tot, app}=10$  A. Αντίστοιχα, για το ηλεκτρόδιο 6 οι ρυθμοί εξισώνονται περίπου τη στιγμή  $t=19$  που αντιστοιχεί σε  $I_{tot}=190$  A ή ισοδύναμα περίπου  $I_{tot, app}=17$  A.

Οι τιμές αυτές είναι κατά 1 A μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που βρέθηκαν κατά τη μοντελοποίηση με τη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος στην Παράγραφο 4.1.1.1. Οι τιμές είναι παραπλήσιες, πράγμα που επιβεβαιώνει ότι η τριτοταγής κατανομή για μικρές ταχύτητες κίνησης του ρευστού και μικρούς ρυθμούς παραγωγής και κατανάλωσης, ουσιαστικά δίνει τα ίδια αποτελέσματα με τη δευτεροταγή.

Με τον ίδιο τρόπο που υπολογίστηκε και στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος, μέσω της Εξ. 1.33, υπολογίζεται η απόδοση του χλωρίου σε 69%, ενώ

του οξυγόνου σε 31%.

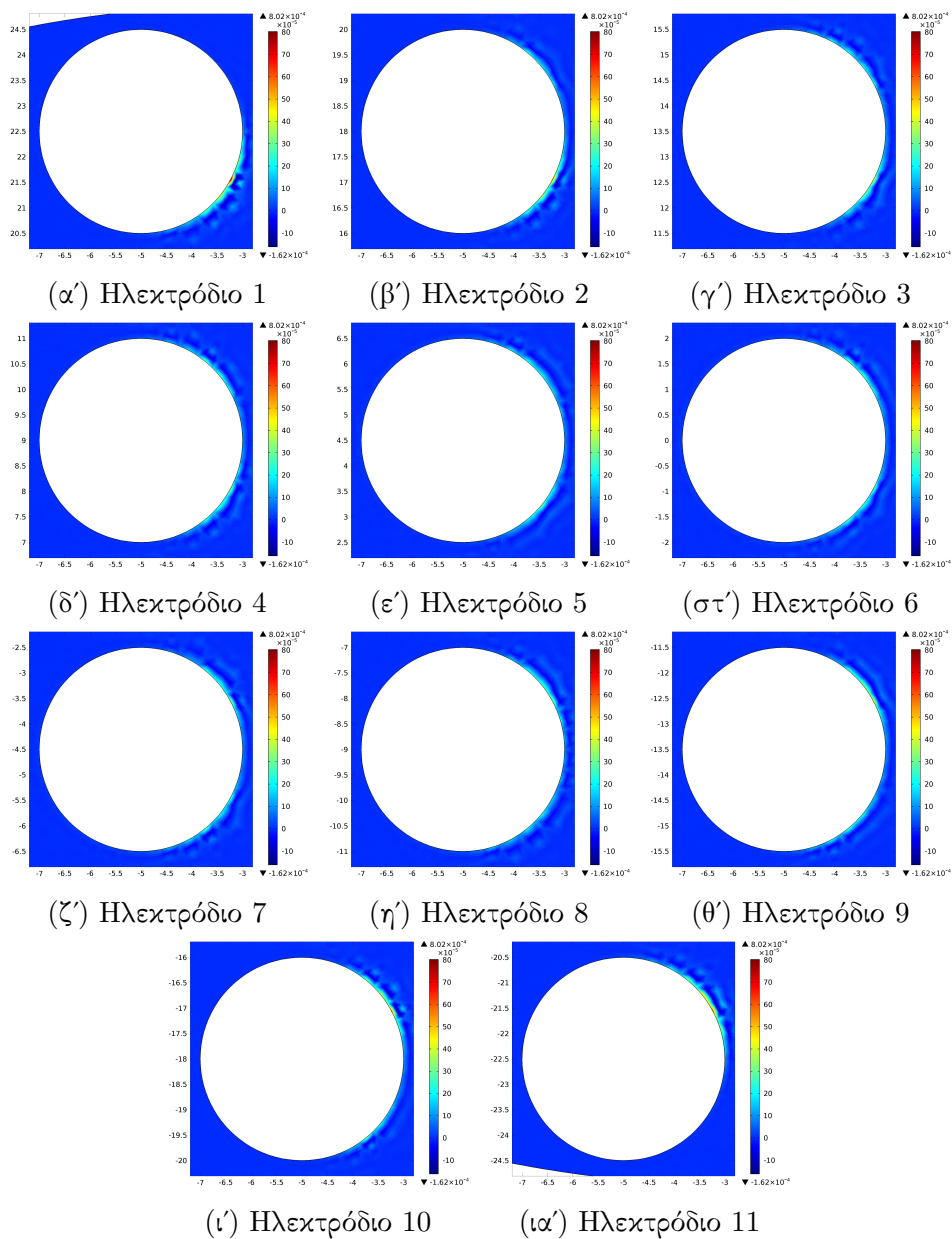
Στη συνέχεια, στον Πιν. 4.7 υπολογίζονται οι ποσότητες χλωρίου και οξυγόνου που παράγονται κάθε χρονική στιγμή αλλά και σε διάστημα τριών μηνών, σε μόνιμη κατάσταση για  $t=250$ .

Πίνακας 4.7: Ρυθμός παραγωγής χλωρίου και οξυγόνου του συστήματος με 10 ανοίγματα ανά μονάδα χρόνου και σε διάστημα 3 μηνών για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στη μόνιμη κατάσταση στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος

Προϊόν	$n$ (mol/s)	$V$ (L/s)	$V$ ( $\cdot 10^5$ L/(3 months) )
Χλώριο ( $\text{Cl}_2$ )	0.0036	0.0875	6.8021
Οξυγόνο ( $\text{O}_2$ )	0.0008	0.0197	1.5277

Σε σχέση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος και εμφανίζονται στον Πιν. 4.2, φαίνεται ότι η ποσότητα του χλωρίου είναι ελαφρώς μικρότερη, ενώ η ποσότητα οξυγόνου λίγο μεγαλύτερη.

Ένα πλεονέκτημα της τριτοταγούς κατανομής ρεύματος είναι ο υπολογισμός συγκεντρώσεων. Στο Σχ. 4.22 παρατίθενται οι κατανομές συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων σε κάθε ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 4.22: Κατανομή συγκέντρωσης  $H^+$  (mol/L) στα 11 ηλεκτρόδια για  $I_{tot}=1000$  A, τη στιγμή  $t=250$

Σημειώνεται ότι εφόσον το ρευστό έχει μοντελοποιηθεί ως στάσιμο, κάθε χρονική στιγμή η συγκέντρωση υδρογονοκατιόντων θα αυξάνει συνεχώς.

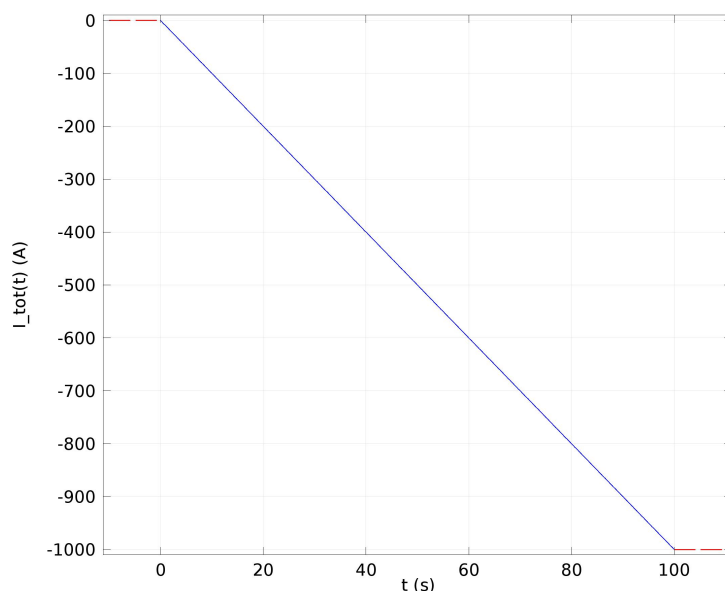
Στην ανοδική λειτουργία, φαίνεται ότι οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων που βρίσκονται πιο κοντά στο φράγμα, αντιδρούν περισσότερο σε σχέση με τις υπόλοιπες. Αυτό φαίνεται από την τοπικά μεγαλύτερη συγκέντρωση  $H^+$ . Ισο-

δύναμα, η μεγαλύτερη συγκέντρωση  $H^+$  σημαίνει και πιο όξινο pH. Οριακά, σε ένα σημείο των ηλεκτροδίων 1 και 6, το pH μπορεί να φτάσει στην τιμή 3. Η μεταβολή αυτή εκτείνεται σε απόσταση 0.5-1 m από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Τέλος, επειδή η συγκέντρωση των χλωριόντων είναι πολύ μεγάλη, λόγω μικρού ρυθμού αντίδρασης, παραμένει πρακτικά σταθερή.

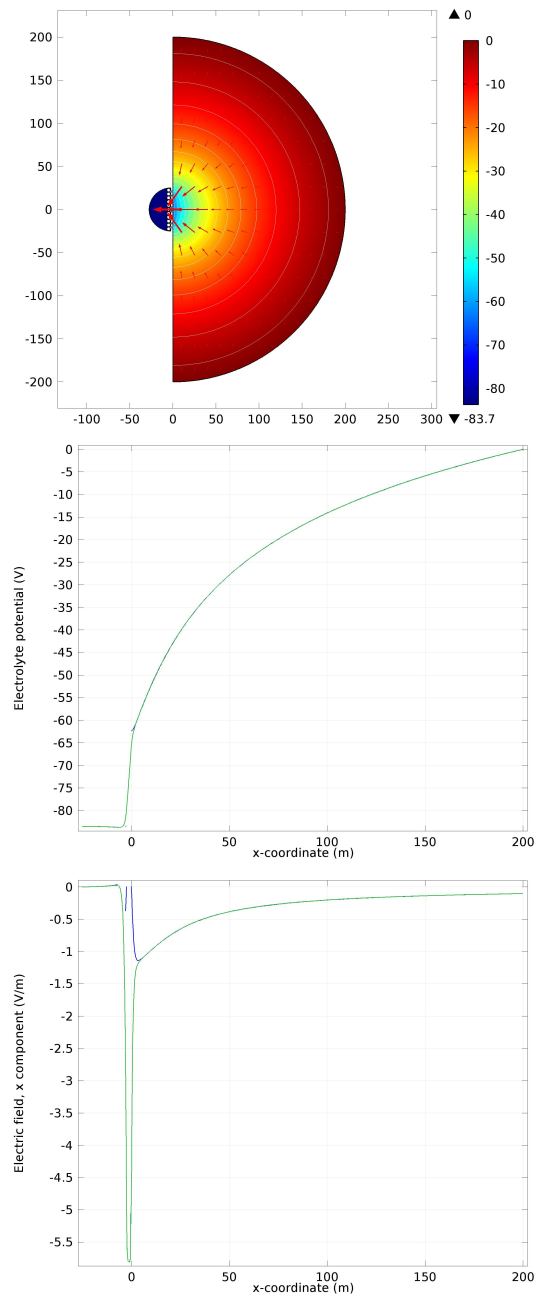
#### 4.2.1.2 Λειτουργία ηλεκτροδίων ως κάθοδοι

Αντίστοιχα με την περίπτωση της ανοδικής λειτουργίας, χρησιμοποιείται μια συνάρτηση για το  $I_{tot}$ , που το μεταβάλλει από 0 A, μέχρι τα -1000 A, με βήμα -10 A και φαίνεται στο Σχ. 4.23.



Σχήμα 4.23: Συνάρτηση επιβαλλόμενου ρεύματος  $I_{tot}$  ως προς το χρόνο στην καθοδική λειτουργία

Μετά τη χρονική στιγμή  $t=100$  s, το συνολικό ρεύμα  $I_{tot}$  που διαρρέει το σύστημα έχει τη σταθερή τιμή -1000 A. Αρχικά, στο Σχ. 4.24 ελέγχονται οι κατανομές δυναμικού και ηλεκτρικού πεδίου σε μόνιμη κατάσταση, όπως και στην περίπτωση της δευτεροταγούς κατανομής του ρεύματος.



Σχήμα 4.24: Κατανομή δυναμικού στη ρεαλιστική γεωμετρία με 10 ανοίγματα και σε λειτουργία των ηλεκτροδίων ως κάθοδοι (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω) για  $I_{\text{tot}}=1000 \text{ A}$  στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος στη μόνιμη κατάσταση. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

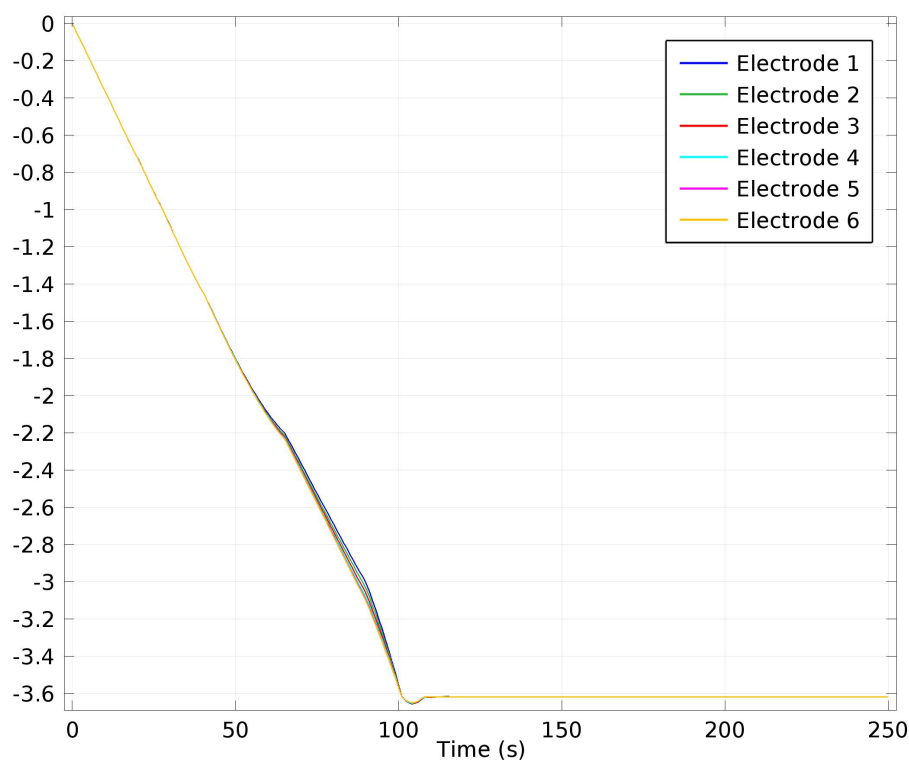
Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.24, στην κατανομή δυναμικού σε όλη τη γεωμετρία που μελετάται, τα διανύσματα του ρεύματος είναι κάθετα στις δυναμικές γραμμές στον ηλεκτρολύτη και έχουν φορά από υψηλά δυναμικά προς χαμηλά - δηλαδή από την άνοδο προς την κάθοδο, εν προκειμένω τη σειρά των ηλεκτροδίων.

Στο διάγραμμα δυναμικού - απόστασης, φαίνεται ότι από την άπειρη απόσταση και προς το φράγμα το δυναμικό ολοένα και μειώνεται με μορφή που συμπίπτει με αυτή της καμπύλης της Εξ. 1.47. Όσον αφορά την καμπύλη της ευθείας 1, φαίνεται ότι κοντά στο φράγμα το δυναμικό τείνει σε σταθερή τιμή, ενώ μετά μειώνεται λίγο στην περιοχή του ηλεκτρολύτη μεταξύ του φράγματος και του ηλεκτροδίου και τελικά τείνει σε σχεδόν σταθερή ελάχιστη τιμή στην περιοχή του κόλπου. Αντίστοιχα, για την καμπύλη της ευθείας 2, από την άπειρη απόσταση μέχρι το φράγμα συμπίπτει με την καμπύλη της ευθείας 1, ενώ στην περιοχή του φράγματος μειώνεται συνεχώς, μέχρις ότου τελικά συμπίπτει και πάλι με την καμπύλη της ευθείας 1 στην περιοχή του κόλπου.

Αυτό που περιγράφηκε για το διάγραμμα δυναμικού - απόστασης, απεικονίζεται και στο διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου - απόστασης. Από την άπειρη απόσταση μέχρι λίγο πριν το φράγμα οι καμπύλες των ευθειών 1 και 2 συμπίπτουν και όπως είναι αναμενόμενο, όσο αυξάνει η απόσταση τόσο η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου τείνει στο μηδέν. Για την καμπύλη της ευθείας 1, λίγο πριν το τέλος του φράγματος και μέχρι αυτό, η ένταση του πεδίου αυξάνεται, λόγω της θεώρησης του βράχου ως μονωτή. Αντίστοιχα, από την αρχή του φράγματος και προς τη σειρά των ηλεκτροδίων, η ένταση μειώνεται, ώσπου τελικά μετά τα ηλεκτρόδια, οι καμπύλες των δύο ευθειών να συμπίπτουν και πάλι, φτάνοντας σε μηδενική ένταση. Σημειώνεται ότι ο λόγος που οι τιμές των εντάσεων του πεδίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι αρνητικές, είναι η καθοδική λειτουργία του συστήματος των ηλεκτροδίων.

Στη συνέχεια, στο Σχ. 4.25 παρατίθεται το διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος αναγωγής ως προς το χρόνο. Σημειώνεται ότι σε αυτό το γράφημα, μελετώνται τα ηλεκτρόδια 1, 2, 3, 4, 5 και 6. Οι καμπύλες των υπόλοιπων παραλείπονται, όπως έγινε και στην ανοδική λειτουργία των ηλεκτροδίων.





Σχήμα 4.25: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος αναγωγής  $\text{H}_2\text{O}$  ως προς το χρόνο, για τα ηλεκτρόδια 1 έως και 6 για τη γεωμετρία με τα 10 ανοίγματα στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος

Σημειώνεται ότι από τη χρονική στιγμή 100 s και έπειτα σταματά να μεταβάλλεται το  $I_{\text{tot}}$ . Παρατηρείται ότι περίπου στα 120 s οι τιμές πυκνότητας ρεύματος αποκτούν σταθερή τιμή.

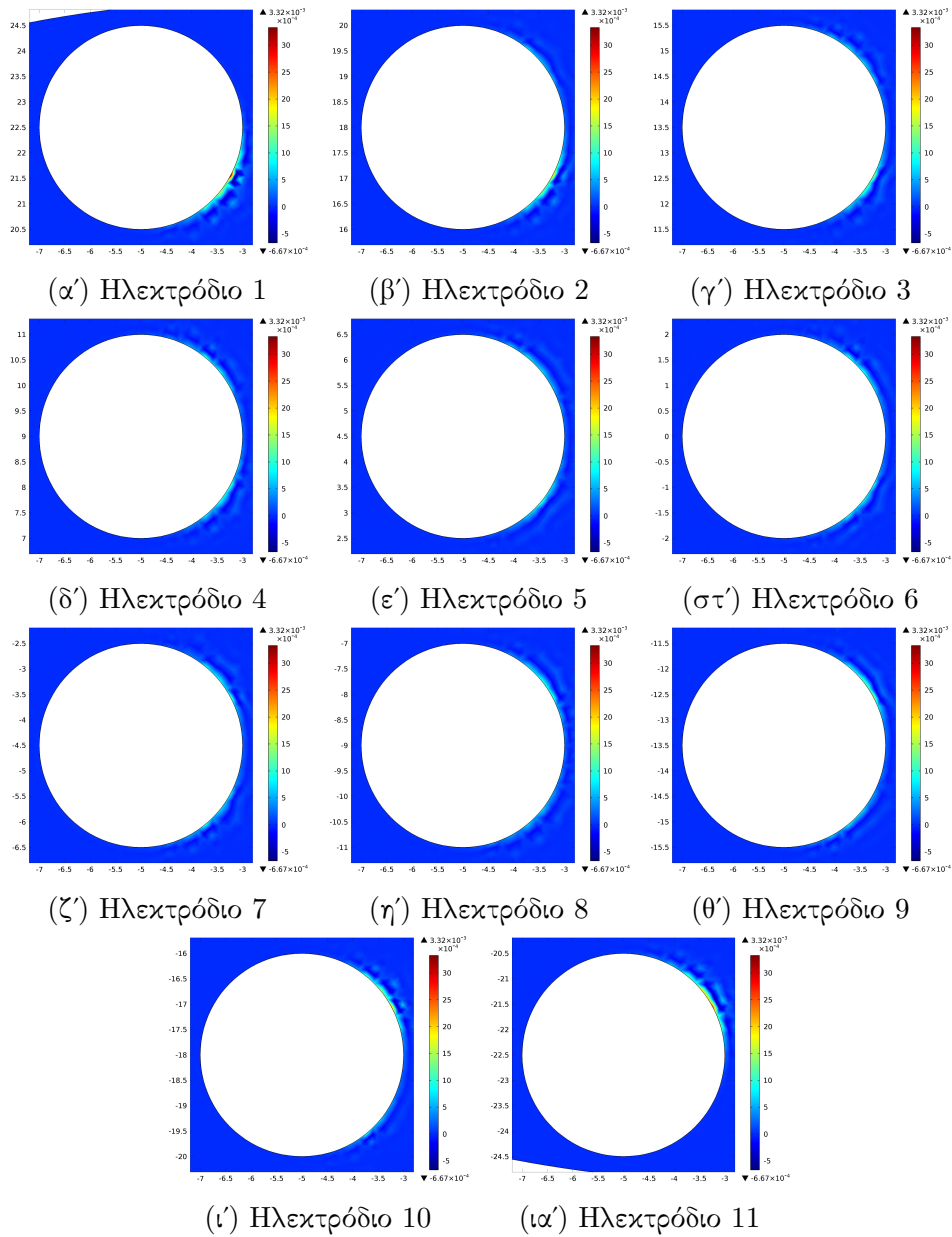
Ο χρόνος συνδέεται άμεσα με το επιβαλλόμενο ρεύμα  $I_{\text{tot}}$ . Έτσι, όσο αυξάνει ο χρόνος, τόσο μειώνεται το  $I_{\text{tot}}$  που επιβάλλεται στο σύστημα, και άρα τόσο μειώνεται το  $I_{\text{tot,app}}$ .

Στη συνέχεια, στον Πιν. 4.8, υπολογίζονται οι ποσότητες υδρογόνου που παράγονται ανά χρονική στιγμή, αλλά και σε διάστημα τριών μηνών, σε μόνιμη κατάσταση για  $t=250$ .

Πίνακας 4.8: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου του συστήματος με 10 ανοίγματα ανά μονάδα χρόνου και σε διάστημα 3 μηνών για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στη μόνιμη κατάσταση στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος.

Προϊόν	$n$ (mol/s)	$V$ (L/s)	$V$ ( $\cdot 10^5$ L/(3 months) )
Υδρογόνο ( $\text{H}_2$ )	0.0052	0.1268	9.8574

Στο Σχ. 4.26 παρατίθενται οι κατανομές συγκέντρωσης υδροξυλίων σε κάθε ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 4.26: Κατανομή συγκέντρωσης  $\text{OH}^-$  (mol/L) στα 11 ηλεκτρόδια για  $I_{\text{tot}}=1000$  A, τη στιγμή  $t=250$

Εφόσον το ρευστό έχει μοντελοποιηθεί ως στάσιμο, κάθε χρονική στιγμή η συγκέντρωση υδροξυλίων θα αυξάνει συνεχώς.

Και στην περίπτωση της καθοδικής λειτουργίας, φαίνεται ότι οι περιοχές του ηλεκτροδίου που επηρεάζονται περισσότερο από τη διέλευση του ρεύματος, είναι λίγο πολύ οι ίδιες με αυτές που επηρεάζονται κατά την ανοδική

λειτουργία. Όσο αυξάνει η συγκέντρωση  $\text{OH}^-$ , τόσο πιο βασικό γίνεται και το pH. Οριακά, σε μια περιοχή των ηλεκτροδίων 1 και 6 το pH μπορεί να φτάσει σε τιμή 11. Το pH του θαλασσινού νερού μεταβάλλεται από το ουδέτερο σε ακτίνα 0.5-1 m από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

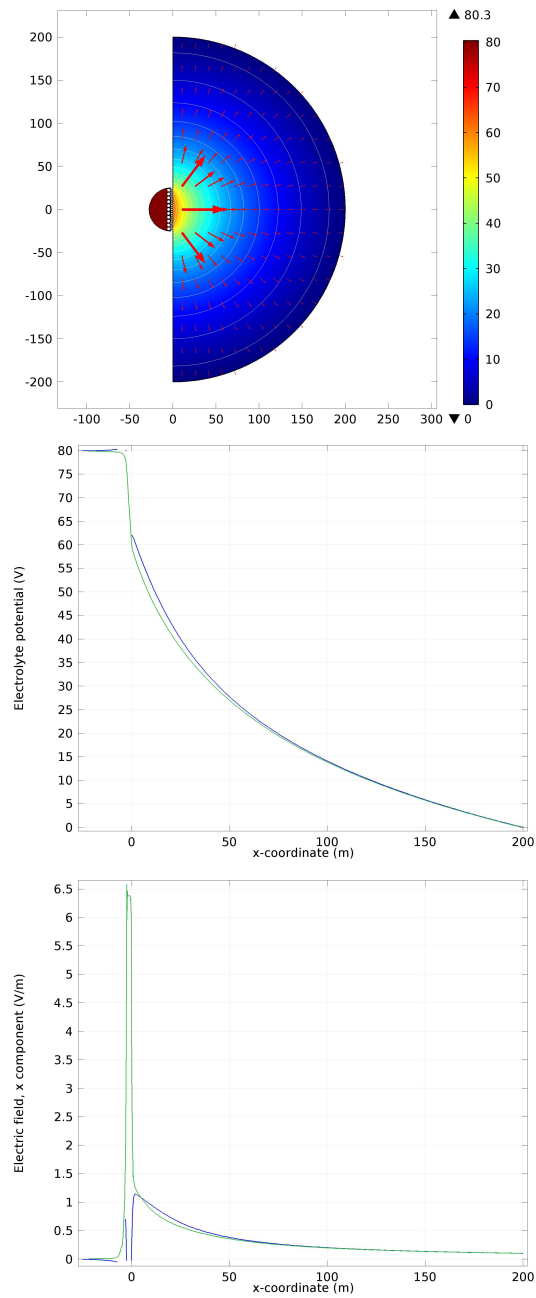
## **4.2.2 Προσομοίωση φράγματος με 20 ανοίγματα**

Η γεωμετρία που μελετάται είναι η ίδια με τη γεωμετρία που περιγράφεται στην Υποενότητα 4.1.2 και απεικονίζεται στο Σχ. 4.10. Οι ευθείες δεδομένων που λαμβάνονται για παραπάνω συμπεράσματα είναι αυτές που λήφθηκαν και στην περίπτωση της δευτεροταγούς κατανομής, και φαίνονται στο Σχ. 4.12. Το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε πυκνώθηκε τοπικά στο χώρο λίγο κοντά στα ηλεκτρόδια και μιας μικρής απόστασης μετά το φράγμα και στα σύνορα της άπειρης απόστασης και απαρτιζόταν συνολικά από 23622 στοιχεία.

### **4.2.2.1 Λειτουργία ηλεκτροδίων ως άνοδοι**

Η μεταβολή του  $I_{\text{tot}}$  γίνεται με τον τρόπο που περιγράφηκε στην Παράγραφο 4.2.1.1, δηλαδή το ρεύμα μεταβάλλεται από 0 μέχρι και 1000 A, με βήμα 10 A ανά χρονική στιγμή. Αυτή η μεταβολή φαίνεται το Σχ. 4.18.

Αρχικά, στο Σχ. 4.27 ελέγχονται οι κατανομές δυναμικού και ηλεκτρικού πεδίου σε μόνιμη κατάσταση.



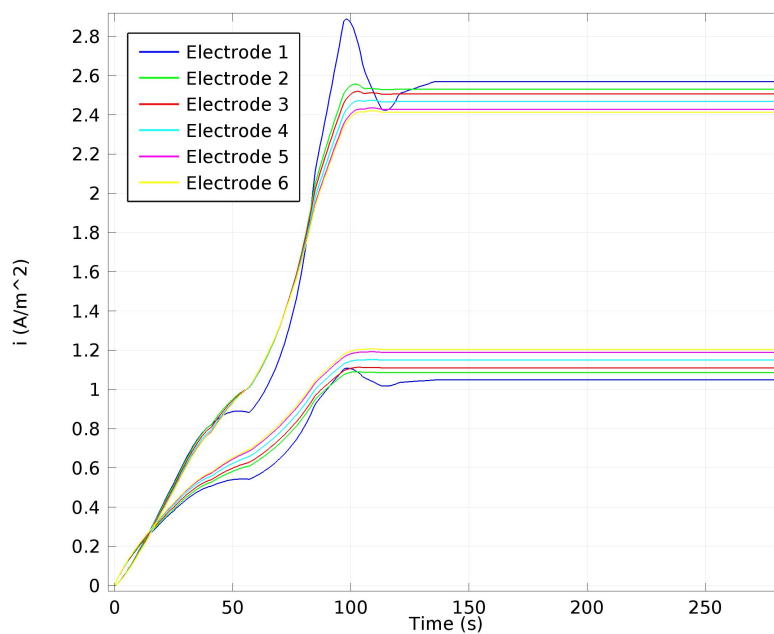
Σχήμα 4.27: Κατανομή δυναμικού στη ρεαλιστική γεωμετρία με 20 ανοίγματα και σε λειτουργία των ηλεκτροδίων ως άνοδοι (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω) για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος στη μόνιμη κατάσταση. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.27, στην κατανομή δυναμικού, τα διανύσματα του ρεύματος είναι κάθετα στις δυναμικές γραμμές στον ηλεκτρολύτη και έχουν φορά από την άνοδο, δηλαδή τα ηλεκτρόδια που είναι σε περιοχή υψηλού δυναμικού, προς την άπειρη απόσταση που έχει χαμηλό δυναμικό.

Στο διάγραμμα δυναμικού - απόστασης, παρατηρείται ότι οι καμπύλες των ευθειών 1 και 2 έχουν ορισμένες αποκλίσεις μεταξύ τους. Με δεδομένο ότι το δυναμικό είναι συνάρτηση της θέσης, λόγω της σχετικά μεγάλης απόστασης μεταξύ τους, είναι λογικό να είναι ελαφρώς διαφορετικές. Παρόλα αυτά, η τάση που αναμένεται να δει κανείς δεν αλλάζει. Ειδικότερα, στην περιοχή του κόλπου το δυναμικό είναι σχεδόν σταθερό, και από το φράγμα κι έπειτα μειώνεται με τρόπο ανάλογο του αντίστροφου της ακτινικής απόστασης, όπως φαίνεται και στην Εξ. 1.44, ενώ σε απόσταση μακριά από το φράγμα οι δύο καμπύλες συμπίπτουν.

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου - απόστασης, παρατηρείται σχεδόν μηδενική ένταση πεδίου εντός του κόλπου. Παρομοίως, σε μεγάλη απόσταση από το φράγμα, η ένταση του πεδίου τείνει να μηδενιστεί. Όσον αφορά την καμπύλη της ευθείας 1, που περιέχει και ηλεκτρόδιο και βράχο, που δεν έχουν συμπεριληφθεί στο χωρίο, παρατηρείται μείωση της έντασης κοντά στην εσωτερική πλευρά του φράγματος, ενώ μετά μια μικρή αύξηση στην εξωτερική πλευρά. Εφόσον έχει επιβληθεί στο βράχο συνοριακή συνθήκη μόνωσης, η ένταση πριν και μετά θα είναι μηδενική. Συνεπώς, η μείωση οφείλεται στην ικανοποίηση αυτής της συνθήκης, ενώ η αύξηση παρατηρείται μέχρις ότου το πεδίο ξαναγίνει ομογενές. Όσο για την καμπύλη 2, πριν το φράγμα η ένταση αυξάνει απότομα, καθώς από το άνοιγμα διέρχεται μεγαλύτερο ρεύμα σε σχέση με τον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, λόγω των, αδιαπέραστων από ρεύμα, βράχων. Η ένταση μειώνεται και πάλι απότομα, μέχρι το τέλος του φράγματος, ενώ μετά μειώνεται λιγότερο απότομα, όπως περιγράφει η Εξ. 1.46.

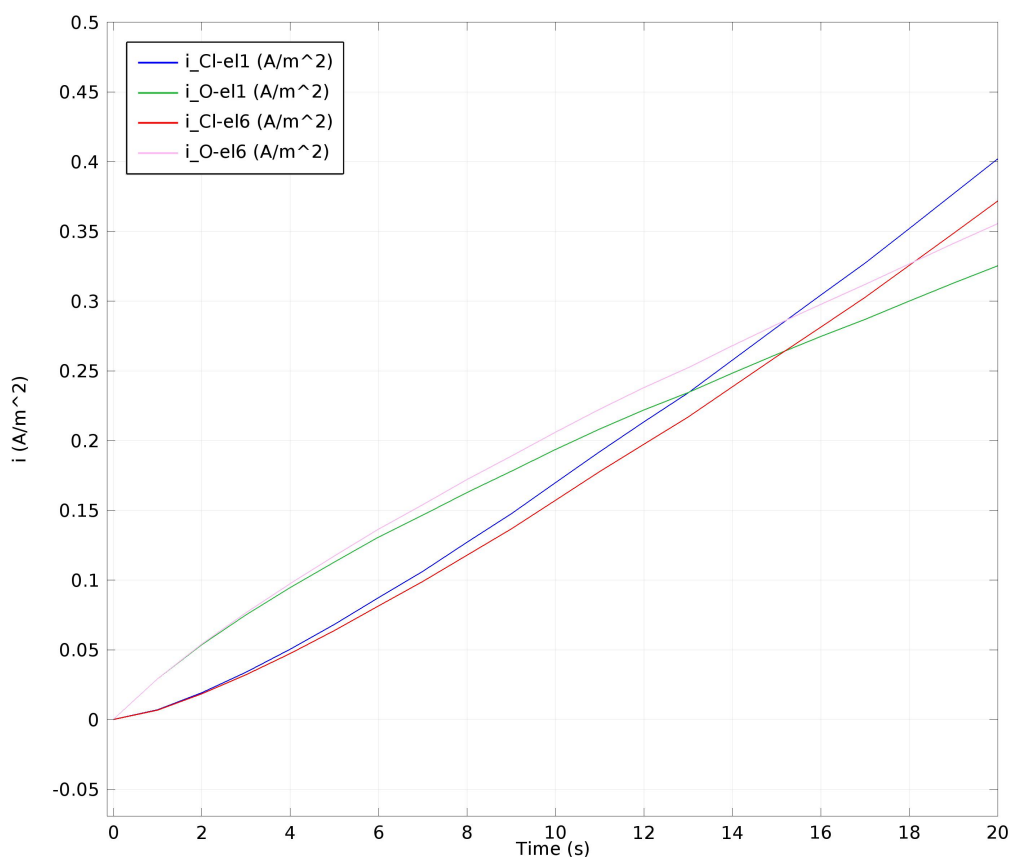
Στη συνέχεια, στο Σχ. 4.28 μελετάται το διάγραμμα πυκνότητας ρευμάτων οξειδωσης ως προς το χρόνο, όπως έγινε και στην περίπτωση της γεωμετρίας με τα 10 ανοίγματα, στην Παράγραφο 4.1.1.1.



Σχήμα 4.28: Διάγραμμα πυκνότητας ρευμάτων οξείδωσης  $\text{Cl}^-$  και  $\text{H}_2\text{O}$  ως προς το χρόνο, για τα ηλεκτρόδια 1 έως και 6 για τη γεωμετρία με τα 20 ανοίγματα στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος

Σημειώνεται ότι από τη χρονική στιγμή 100 s και έπειτα σταματά να μεταβάλλεται το  $I_{\text{tot}}$ . Παρατηρείται ότι περίπου μετά τα 150 s οι τιμές πυκνότητας ρεύματος σταθεροποιούνται.

Το ίδιο διάγραμμα παρουσιάζεται για τα ηλεκτρόδια 1 και 6, για μικρές τιμές ρεύματος στο Σχ. 4.29.



Σχήμα 4.29: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης  $Cl^-$  και ρεύματος οξείδωσης  $H_2O$  ως προς το χρόνο, για τα ηλεκτρόδια 1 και 6, σε μία μικρή περιοχή του χρόνου για τη γεωμετρία με 20 ανοίγματα στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος

Ο χρόνος συνδέεται άμεσα με το επιβαλλόμενο ρεύμα  $I_{tot}$  στο διάστημα 0-100, με τον τρόπο που αναφέρθηκε στην Παράγραφο 4.2.1.1. Αυτό σημαίνει ότι κάθε χρονική στιγμή το  $I_{tot}$  αυξάνει κατά 10 A, ξεκινώντας από 0 A και φτάνοντας στα 1000 A την  $t=100$  s. Για το ηλεκτρόδιο 1, οι πυκνότητες ρεύματος οξείδωσης  $Cl^-$  και  $H_2O$  εξισώνονται περίπου τη στιγμή  $t=13$ , που αντιστοιχεί σε  $I_{tot}=130$  A ή ισοδύναμα σε  $I_{tot, app}$  περίπου ίσο με 12 A. Αντίστοιχα, για το ηλεκτρόδιο 6 οι ρυθμοί εξισώνονται περίπου τη στιγμή  $t=18$  που αντιστοιχεί σε  $I_{tot}=180$  A ή ισοδύναμα περίπου  $I_{tot, app}=16$  A.

Οι τιμές αυτές δεν διαφέρουν πολύ από τις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν για την ίδια γεωμετρία στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος, στην Παράγραφο 4.1.2.1. Στην τριτοταγή κατανομή οι τιμές είναι περίπου κατά 1 A μεγαλύτερες, γεγονός που οφείλεται στον όρο της διάχυσης, ο οποίος έχει την τάση να



μειώνει τη ροή, και επομένως την πυκνότητα ρεύματος.

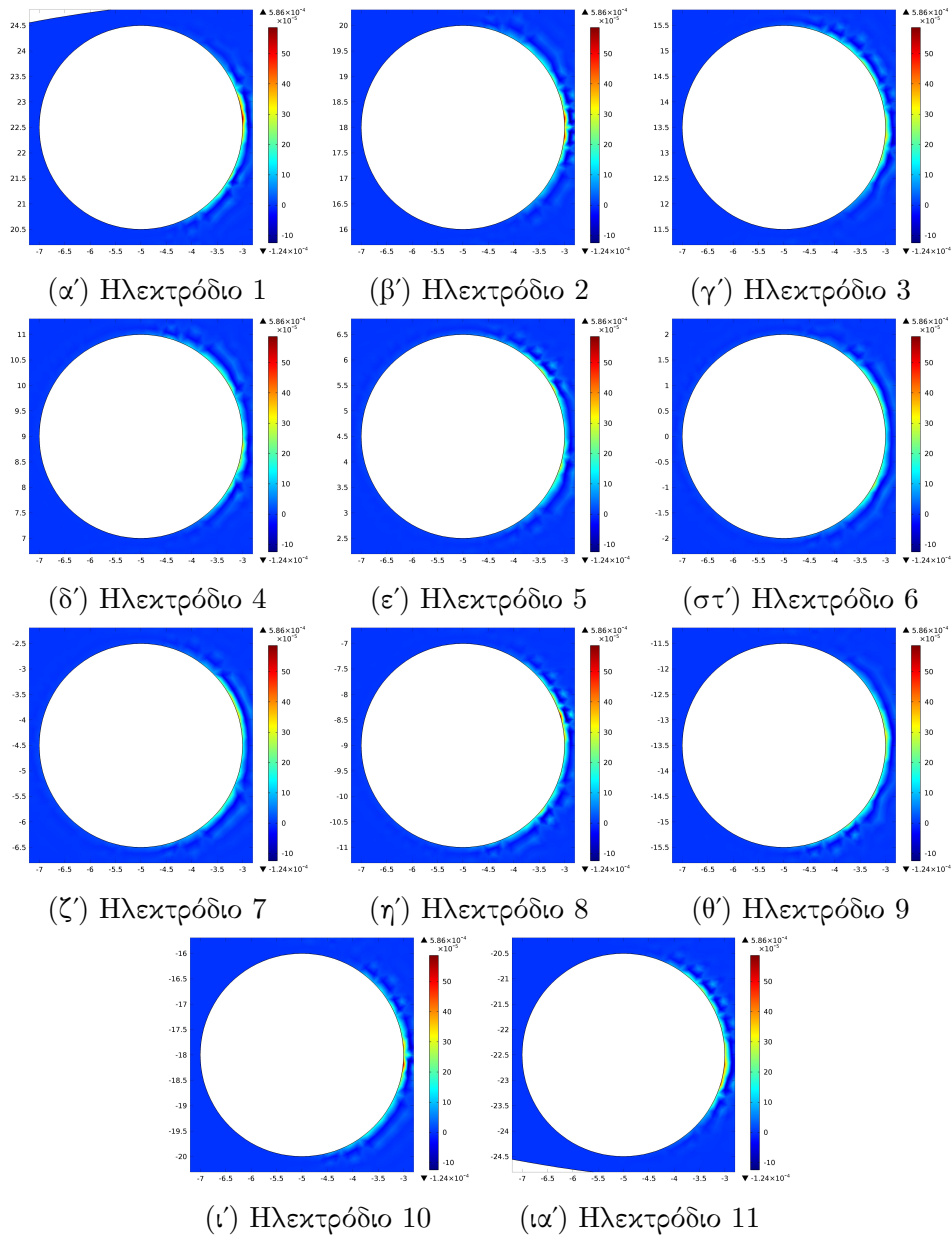
Παρακάτω, στον Πιν. 4.9 υπολογίζονται οι ποσότητες χλωρίου και οξυγόνου που παράγονται κάθε χρονική στιγμή αλλά και σε διάστημα τριών μηνών, σε μόνιμη κατάσταση, και για  $t=250$ , όπως έγινε και στην Παράγραφο 4.2.1.1.

Πίνακας 4.9: Ρυθμός παραγωγής χλωρίου και οξυγόνου του συστήματος με 10 ανοίγματα ανά μονάδα χρόνου και σε διάστημα 3 μηνών για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στη μόνιμη κατάσταση στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος

Προϊόν	$n$ (mol/s)	$V$ (L/s)	$V$ ( $\cdot 10^5$ L/(3 months) )
Χλώριο ( $\text{Cl}_2$ )	0.0036	0.0875	6.7922
Οξυγόνο ( $\text{O}_2$ )	0.0008	0.0197	1.5326

Σε σχέση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος και εμφανίζονται στον Πιν. 4.2, φαίνεται ότι η ποσότητα του χλωρίου είναι ελαφρώς μικρότερη ενώ η ποσότητα οξυγόνου παραμένει σχεδόν ίδια.

Στο Σχ. 4.30 παρατίθενται οι κατανομές συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων σε κάθε ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 4.30: Κατανομή συγκέντρωσης  $H^+$  (mol/L) στα 11 ηλεκτρόδια για  $I_{tot}=1000$  A, τη στιγμή  $t=250$

Παρατηρείται ότι και στην περίπτωση της γεωμετρίας με τα 20 ανοίγματα, η κατανομή των υδρογονοκατιόντων είναι λίγο πολύ ίδια με την αντίστοιχη στη γεωμετρία με τα 10 ανοίγματα και έχει ως αποτέλεσμα την οξίνιση του διαλύματος τοπικά, γύρω από τα ηλεκτρόδια.

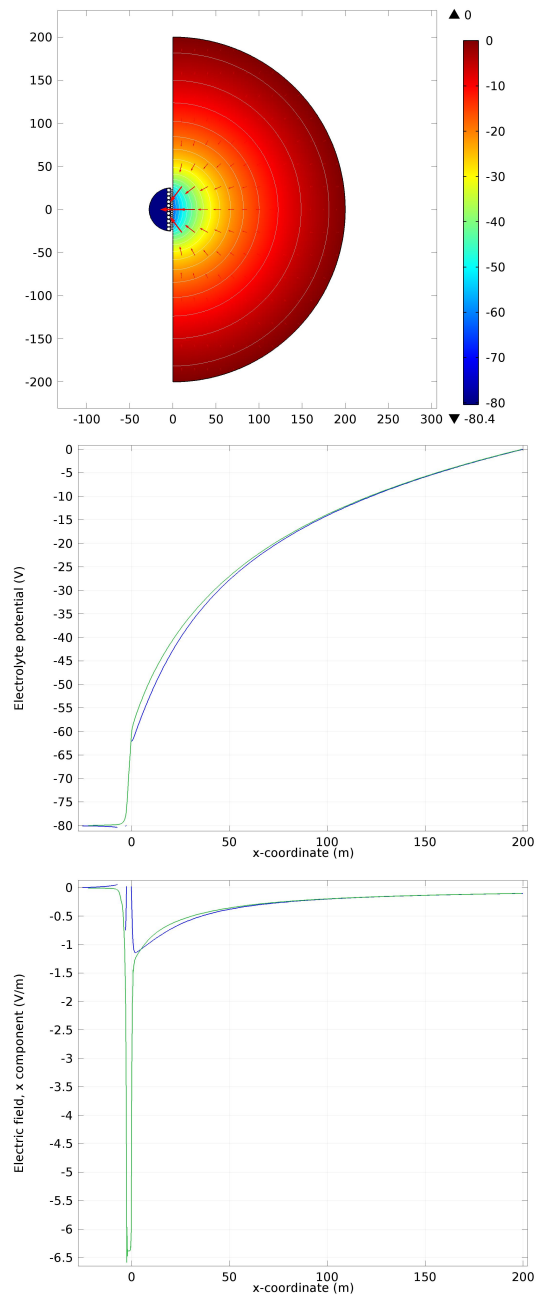
Τέλος, και εδώ η κατανάλωση χλωριόντων είναι αμελητέα ως προς τη

συνολική.

#### 4.2.2.2 Λειτουργία ηλεκτροδίων ως κάθοδοι

Η μεταβολή του  $I_{\text{tot}}$  γίνεται με τον τρόπο που περιγράφηκε στην Παράγραφο 4.2.1.2, δηλαδή από τα 0 A, το  $I_{\text{tot}}$  φτάνει στα -1000 A, με βήμα -10 A κάθε χρονική στιγμή. Η γραφική παράσταση αυτής της μεταβολής φαίνεται στο Σχ. 4.23.

Παρακάτω, στο Σχ.4.31 παρατίθενται οι κατανομές δυναμικού και ηλεκτρικού πεδίου σε μόνιμη κατάσταση.



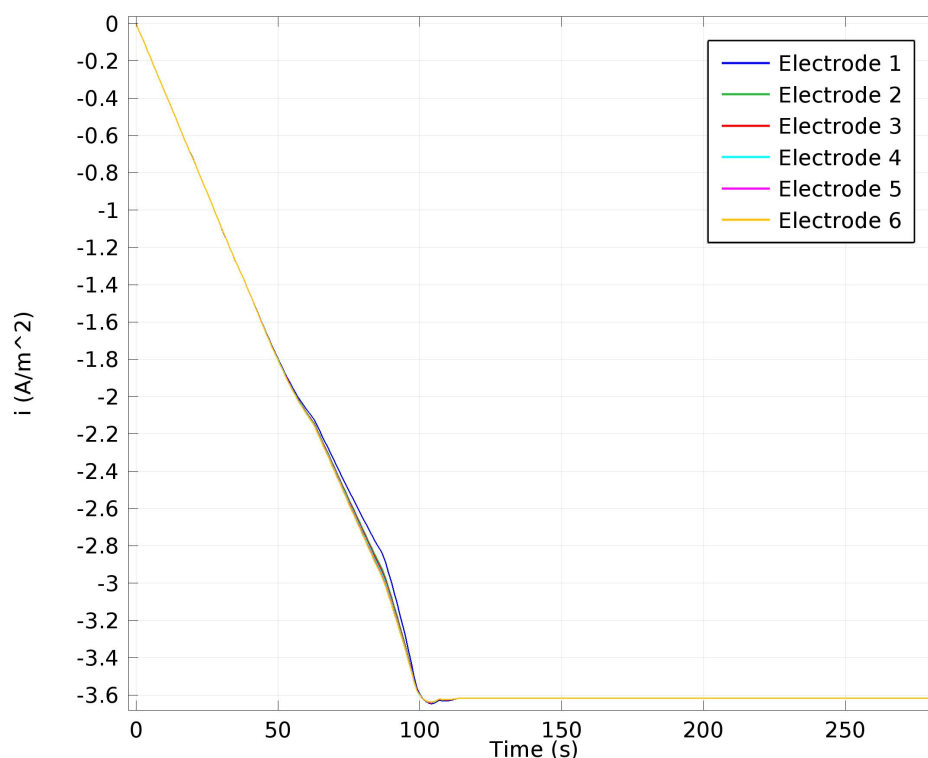
Σχήμα 4.31: Κατανομή δυναμικού στη ρεαλιστική γεωμετρία με 20 ανοίγματα και σε λειτουργία των ηλεκτροδίων ως κάθοδοι (πάνω), κατανομή δυναμικού (μέση) και ένταση ηλεκτρικού πεδίου (κάτω) για  $I_{\text{tot}}=1000$  A στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος στη μόνιμη κατάσταση. Με μπλε απεικονίζονται τα δεδομένα της ευθείας 1 και με πράσινο της ευθείας 2

Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.31, στην καθοδική λειτουργία, η περιοχή χαμηλού δυναμικού είναι η περιοχή του κόλπου, σε αντίθεση με την ανοδική λειτουργία, γεγονός που είναι λογικό, λόγω της καθοδικής λειτουργίας. Τα διανύσματα του ρεύματος ακολουθούν τη συμβατική φορά του ρεύματος. Και σε αυτή την περίπτωση, τα διανύσματα είναι κάθετα στις δυναμικές γραμμές.

Από το διάγραμμα δυναμικού - απόστασης, του Σχ. 4.31 εξάγονται τα ίδια ποιοτικά συμπεράσματα που εξήχθησαν και στις υπόλοιπες περιπτώσεις καθοδικής λειτουργίας. Συγκεκριμένα, σε απόσταση  $r_{inf}$  το δυναμικό έχει την τιμή που δόθηκε ως δυναμικό αναφοράς στο σύνορο αυτό, δηλαδή την τιμή 0. Και οι δύο καμπύλες των ευθειών 1 και 2, συμπίπτουν μέχρι κάποια απόσταση από το φράγμα, με το δυναμικό να μειώνεται ανάλογα με το αντίστροφο της ακτινικής απόστασης. Κοντά στο φράγμα διαφοροποιούνται λίγο, λόγω της μεταξύ τους απόστασης. Η ευθεία 1 περιέχει τις ασυνέχειες του βράχου και του ηλεκτροδίου, οπότε η καμπύλη συνεχίζει απεικονίζοντας μια μικρή πτώση του δυναμικού μεταξύ του φράγματος προς το ηλεκτρόδιο. Τέλος, στην περιοχή του κόλπου, το δυναμικό φαίνεται να είναι σχεδόν σταθερό. Από την άλλη, στην καμπύλη της ευθείας 2 φαίνεται μια συνεχής πτώση του δυναμικού, στον ηλεκτρολύτη που υπάρχει στον άνοιγμα του φράγματος, ενώ τελικά και αυτή στον κόλπο σχεδόν σταθεροποιείται σε μια τιμή και ταυτίζεται με την καμπύλη της ευθείας 1.

Το διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου - απόστασης, δίνει ουσιαστικά τις ίδιες πληροφορίες ποιοτικά με το διάγραμμα δυναμικού - απόστασης. Αναλυτικότερα, από την άπειρη απόσταση και προς το φράγμα, η ένταση μειώνεται και για τις δύο καμπύλες των ευθειών 1 και 2. Για την καμπύλη της ευθείας 1, η ένταση αυξάνει από μια απόσταση λίγο έξω από το φράγμα μέχρι την εξωτερική πλευρά του φράγματος, προκειμένου να γίνει 0, όπως έχει επιβληθεί. Από την εσωτερική πλευρά του φράγματος κι έπειτα η ένταση μειώνεται ώσπου τελικά συμπίπτει με την καμπύλη της ευθείας 2 και μετά αυξάνεται μέχρι να μηδενιστεί σχεδόν η ένταση. Η καμπύλη της ευθείας 2, στην περιοχή κοντά στο φράγμα έχει πολύ μεγαλύτερες τιμές έντασης, κατ' απόλυτη τιμή, από τις αντίστοιχες της δεύτερης καμπύλης. Αυτό επειδή η επιφάνεια ηλεκτρολύτη μικραίνει σημαντικά, οπότε το ρεύμα δεν μπορεί παρά να διέλθει από αυτά τα ανοίγματα.

Στη συνέχεια, στο Σχ. 4.32 μελετάται το διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος αναγωγής ως προς το χρόνο για τα ηλεκτρόδια 1 έως και 6.



Σχήμα 4.32: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος αναγωγής  $H_2O$  ως προς το χρόνο, για τα ηλεκτρόδια 1 έως και 6 για τη γεωμετρία με τα 20 ανοίγματα στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος

Από τη χρονική στιγμή 100 s και έπειτα σταματά να μεταβάλλεται το  $I_{tot}$ , ενώ περίπου στα 120 s οι τιμές πυκνότητας ρεύματος αποκτούν σταθερή τιμή.

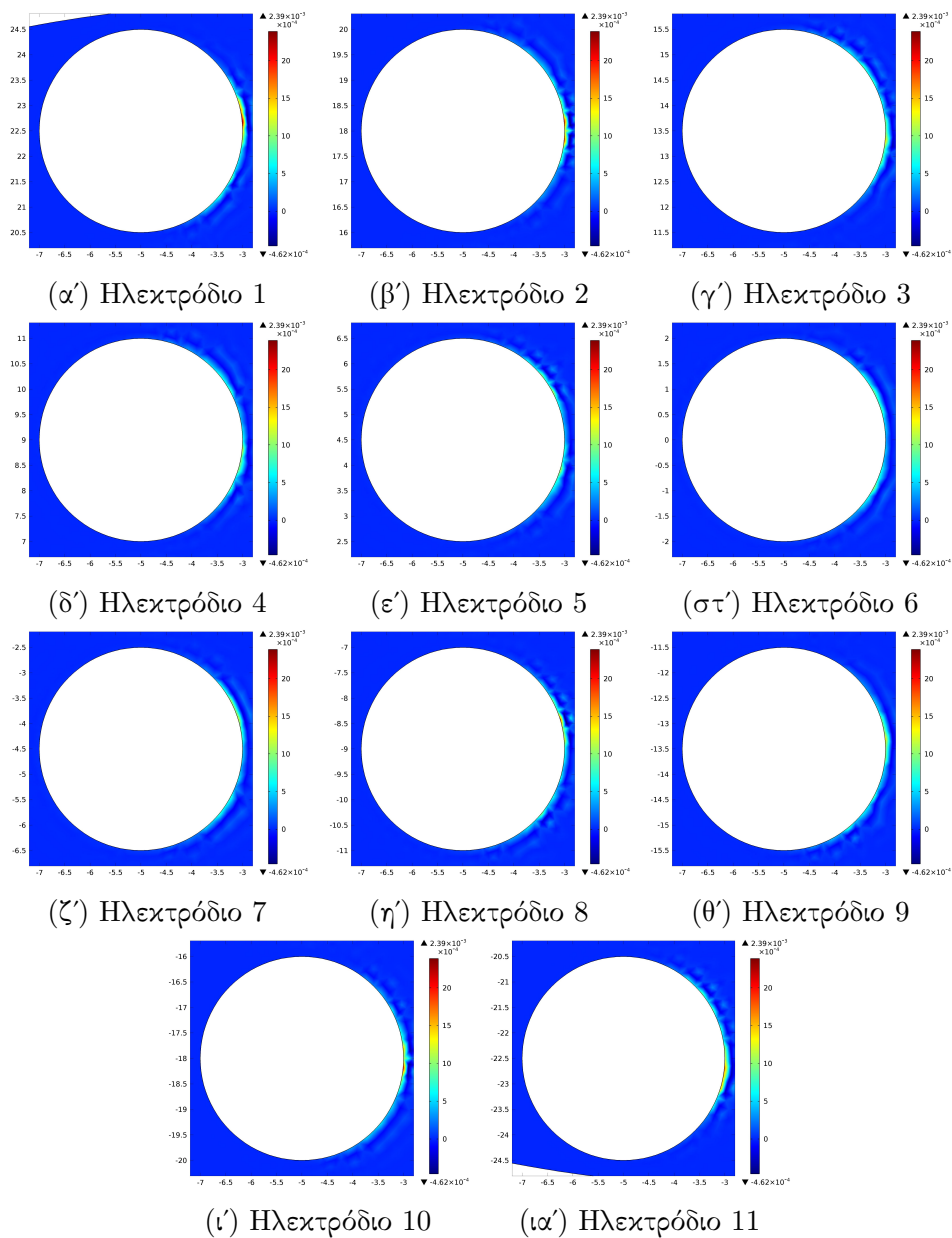
Στη συνέχεια, στον Πιν. 4.10 υπολογίζονται οι ποσότητες υδρογόνου που παράγονται ανά χρονική στιγμή αλλά και σε διάστημα τριών μηνών, σε μόνιμη κατάσταση για την ίδια χρονική στιγμή που υπολογίστηκαν στην Παράγραφο 4.2.1.2, δηλαδή τη στιγμή  $t=250$ .

Πίνακας 4.10: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου του συστήματος με 10 ανοίγματα ανά μονάδα χρόνου και σε διάστημα 3 μηνών για  $I_{tot}=1000$  A στη μόνιμη κατάσταση στην τριτοταγή κατανομή ρεύματος.

Προϊόν	$n$ (mol/s)	$V$ (L/s)	$V$ ( $\cdot 10^5$ L/(3 months) )
Υδρογόνο ( $H_2$ )	0.0052	0.1268	9.8574

Στο Σχ. 4.33 παρατίθενται οι κατανομές συγκέντρωσης υδροξυλίων σε

κάθε ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 4.33: Κατανομή συγκέντρωσης  $\text{OH}^-$  (mol/L) στα 11 ηλεκτρόδια για  $I_{\text{tot}}=1000$  A, τη στιγμή  $t=250$





## Κεφάλαιο 5

# Σύνοψη αποτελεσμάτων και συμπεράσματα

### 5.1 Σύγκριση τρόπων μοντελοποίησης

Κατά τη μοντελοποίηση εξετάστηκαν αρκετές παράμετροι, προκειμένου να βρεθεί ένας τρόπος έτσι ώστε το πρόβλημα που επιλύεται να ανταποκρίνεται όσο το δυνατόν στην πραγματικότητα. Έτσι, μελετήθηκαν:

- Κατανομή ρεύματος (Δευτεροταγής/Τριτοταγής)
- Ανοίγματα διέλευσης ρευστού (10 ανοίγματα/20 ανοίγματα)
- Λειτουργία συστήματος (Ανοδική/Καθοδική)

Με βάση τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, δηλαδή διαφορετικές γεωμετρίες, διαφορετικές λειτουργίες του συστήματος, και διαφορετικός τρόπος περιγραφής του συστήματος, στον Πιν. 5.1 συγκεντρώνονται οι συνολικές ποσότητες των αερίων που εκλύονται για χρονικό διάστημα τριών μηνών.

Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοτήτων αέριων Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> σε χρονικό διάστημα 3 μηνών, για φράγμα με 10 και με 20 ανοίγματα, ανοδική και καθοδική λειτουργία και για μοντελοποίηση με δευτεροταγή και τριτοταγή κατανομή ρεύματος

		Όγκος αερίου ( $\cdot 10^5$ L)			
Κατανομή	Ανοίγματα	Λειτουργία	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Δευτεροταγής	10	Ανοδική	6.8538	1.5109	-
		Καθοδική	-	-	9.8743
	20	Ανοδική	6.8287	1.5231	-
		Καθοδική	-	-	9.8741
Τριτοταγής	10	Ανοδική	6.8021	1.5277	-
		Καθοδική	-	-	9.8574
	20	Ανοδική	6.7922	1.5326	-
		Καθοδική	-	-	9.8574

Σημειώνεται ότι οι ποσότητες που δίνονται στον Πιν. 5.1 έχουν υπολογιστεί ως το άθροισμα των μέσων όρων των ποσοτήτων που παράγονται σε κάθε ένα ηλεκτρόδιο.

Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους μοντελοποίησης της φυσικής του προβλήματος, τη δευτεροταγή και την τριτοταγή κατανομή ρεύματος, φαίνεται ότι οι συνολικές ποσότητες αερίων είναι μικρότερες στην περίπτωση της τριτοταγούς κατανομής. Αυτό είναι λογικό, καθώς η τριτοταγής περιλαμβάνει και τη διάχυση των ιόντων στο διάλυμα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η περίπτωση που τα ηλεκτρόδια διαρρέονται από ρεύμα τάξης των 10 A, δηλαδή στην κανονική λειτουργία του HVDC συστήματος που λειτουργούν και οι δύο αγωγοί μεταφοράς ρεύματος, εμπίπτει στην περιοχή λειτουργίας των HSCI ηλεκτροδίων στην οποία η παραγωγή οξυγόνου ευνοείται έναντι της παραγωγής χλωρίου. Εφόσον το οξυγόνο δεν είναι τόσο επικίνδυνο όσο το χλώριο, θεωρείται πιο κρίσιμο να δοθεί βάση στην εφεδρική λειτουργία, όπως και έγινε στα παραπάνω κεφάλαια.

Πέραν των ποσοτήτων των αερίων σε κάθε περίπτωση, αξίζει να εξεταστούν συνολικά και άλλα μεγέθη, όπως η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή του κόλπου, του φράγματος και εκτός του φράγματος.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές σχετικά με τη μέγιστη επιτρεπτή ένταση ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή κοντά στα ηλεκτρόδια. Η πιο συνήθης και πιο αυστηρή προδιαγραφή είναι αυτή των 1.25 V/m - 2 V/m

[6, 26, 29]. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλες, πιο ευέλικτες ενδεικτικές τιμές, όπως 2.5 V/m, ενώ υπάρχουν και τιμές μεγαλύτερες των προτεινόμενων, που είναι αποδεκτές στην λειτουργία υπάρχοντος συστήματος. Τέτοια τιμή είναι τα 6 V/m [7].

Πίνακας 5.2: Απόλυτη τιμή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου  $\mathcal{E}$  σε διάφορες περιοχές της γεωμετρίας, για όλες τις περιπτώσεις ανοδικής λειτουργίας για  $I_{\text{tot}}=1000$  A και σε μόνιμη κατάσταση. Με \* επισημαίνονται τιμές για τις οποίες υπήρχαν και μεγαλύτερες, οι οποίες οφείλονται σε υπολογιστικά σφάλματα.

	$\mathcal{E}$ (V/m)			
	Δευτεροταγής Κατανομή		Τριτοταγής Κατανομή	
	10 ανοίγματα	20 ανοίγματα	10 ανοίγματα	20 ανοίγματα
Κόλπος	0.06	0.08	0.04	0.06
Φράγμα	9*	9.85*	5.8	6.4*
Τέλος φράγματος	1.75	1.75	1.15	1.15

Αδιαμφισβήτητα, στην περιοχή του κόλπου και αμέσως μετά το φράγμα, φαίνεται ότι πληρούνται ακόμη και οι πιο αυστηρές τιμές μέγιστης έντασης πεδίου. Στην περίπτωση υπολογισμών με τη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος, η μέγιστη ένταση είναι λίγο μεγαλύτερη από τα 1.25 V/m. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα, καθώς όπως έχει επισημανθεί, η δευτεροταγής κατανομή δεν περιγράφει επακριβώς την πραγματική φυσική του προβλήματος, αλλά είναι χρήσιμη για γρήγορους και πρωταρχικούς υπολογισμούς.

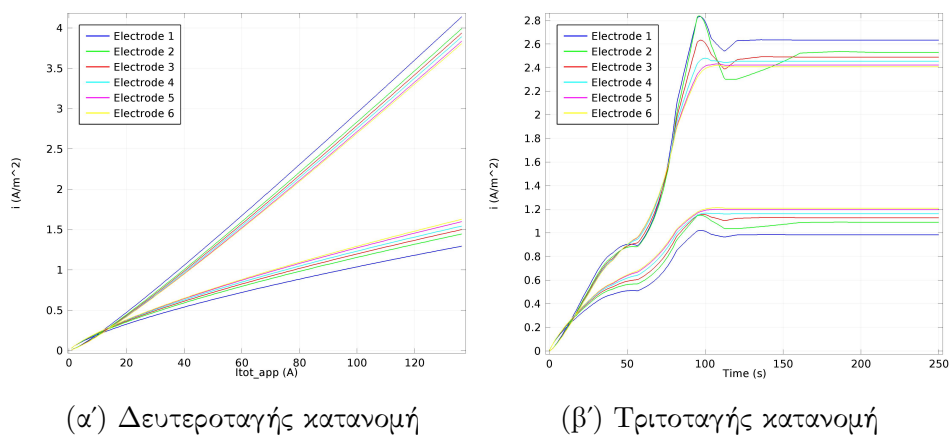
Από τον Πιν. 5.2 μπορεί να εξαχθεί ένα χρήσιμο συμπέρασμα σχετικά με τη διαρρύθμιση του φράγματος. Τόσο στη δευτεροταγή κατανομή όσο και στην τριτοταγή, για τον ίδιο κενό χώρο στο φράγμα, να επιλεγθούν λιγότερα και άρα μεγαλύτερα ανοίγματα. Η μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας αυξάνει το μέτρο της έντασης στο φράγμα.

Αυτό που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης είναι το γεγονός ότι στο φράγμα, σε καθεμιά από τις παραπάνω περιπτώσεις, η ένταση του ρεύματος είναι σε πολύ υψηλά επίπεδα. Αυτό σημαίνει ότι λόγω των υψηλών εντάσεων ηλεκτρικού πεδίου, ηλεκτρικές και μεταλλικές κατασκευές τόσο στο φράγμα, όσο και στη γύρω περιοχή, θα επηρεαστούν. Αν και γενικά η περιοχή στην οποία βρίσκεται το σύστημα θα πρέπει να είναι απομακρυσμένη δεκάδες χιλιόμετρα από κατοικημένες περιοχές, για μείωση της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου, είναι αρκετά πιθανό ανά διαστήματα να γίνονται έργα συντήρησης ή ελέγχου του συστήματος [7]. Παρόλο που η υψηλή τιμή εκτός των προτεινόμενων ορίων

βρίσκεται στο χώρο του φράγματος, καλό θα ήταν να βρεθεί ένας τρόπος μείωσής της έτσι, ώστε εάν κρίνεται απαραίτητη η ανθρώπινη παρουσία σε αυτόν το χώρο, οι συνθήκες να μην είναι επικίνδυνες ή απαγορευτικές. Ένας αποδοτικός τρόπος για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου είναι η αύξηση του ποσοστού διέλευσης του θαλασσινού νερού από το φράγμα, δηλαδή η αύξηση του κενού όγκου του φράγματος. Μάλιστα, με ένα γρήγορο υπολογισμό στη δευτεροταγή κατανομή ρεύματος, εάν διπλασιαστεί σχεδόν ο κενός χώρος του φράγματος, η μέγιστη ένταση στο φράγμα φτάνει σε τιμή περίπου 3.5 V/m.

Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα που αναφέρονται παραπάνω αφορούν μια πρωταρχική μελέτη στην οποία τα ηλεκτρόδια δεν έχουν τριγύρω κάποιο μονωτικό μέσο, για να μειώσει την ένταση γύρω τους, είτε κάποιου είδους δίχτυ για να αποτρέπονται ψάρια και γενικώς θαλάσσια ζώα, από το να τα πλησιάζουν [2, 7]. Σαφώς, στο σχεδιασμό ενός τέτοιου συστήματος θα πρέπει να ληφθούν και αυτά υπόψιν για μια πιο ακριβή και σωστή εικόνα.

Μία ακόμη χρήσιμη παρατήρηση που αφορά τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο Κεφ. 4, αφορά τα διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης και αναγωγής, ως προς το εφαρμοζόμενο ρεύμα  $I_{tot,app}$ , που προκύπτουν κατά τη μοντελοποίηση με δευτεροταγή και τριτοταγή κατανομή ρεύματος. Στο Σχ. 5.1 παρατίθενται τα διαγράμματα για την ανοδική λειτουργία, στο σύστημα με το φράγμα με τα 10 ανοίγματα.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα πυκνότητας ρευμάτων οξείδωσης  $Cl^-$  και  $H_2O$  ως προς το εφαρμοζόμενο ρεύμα στο ηλεκτρόδιο  $I_{tot,app}$  (α') και ως προς το χρόνο (β')

Από το Σχ. 5.1 φαίνεται ότι στην περίπτωση της μοντελοποίησης με τριτοταγή κατανομή ρεύματος, το διάγραμμα έχει ελαφρώς διαφορετική μορφή, από τη στιγμή 50 και έπειτα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι λύσεις που δίνονται για τιμές  $I_{tot}$  μικρότερες των 1000 A, δεν αφορούν τη μόνιμη κατάσταση. Επιπλέον, ο συνδυασμός αυτού με το βήμα που αυξάνει το συνολικό

ρεύμα του συστήματος ως προς το χρόνο, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση των κορυφών. Στην ουσία, εάν στο διάγραμμα απεικονίζονταν οι τιμές πυκνότητας ρεύματος στη μόνιμη κατάσταση για κάθε  $I_{tot}$  ή το βήμα ανά χρονική στιγμή ήταν μικρότερο, οι καμπύλες της δευτεροταγούς και της τριτοταγούς κατανομής ρεύματος θα είχαν την ίδια μορφή. Η διαφορά στις καμπύλες δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα που εξήχθησαν, καθώς στην τριτοταγή κατανομή έχουν ληφθεί υπόψιν τα αποτελέσματα στη μόνιμη κατάσταση.

## 5.2 Ηλεκτρόδιο HSCI

Το ηλεκτρόδιο HSCI είναι ένα υλικό που αν και στην πραγματικότητα έχει χρησιμοποιηθεί σε αρκετά παρόμοια συστήματα HVDC, πολλά πράγματα παραμένουν άγνωστα, λόγω της πολυπλοκότητας της φύσης του. Αυτό που συμπεραίνεται είναι ότι όταν τα ηλεκτρόδια διαρρέονται από συνολικό ρεύμα 1000 A, το HSCI ευνοεί κινητικά την παραγωγή χλωρίου έναντι της παραγωγής οξυγόνου, γεγονός που ίσως προκαλέσει προβλήματα στη γύρω περιοχή. Προβλήματα μπορεί να προκληθούν στον περιβάλλοντα θαλάσσιο χώρο, λόγω παραγωγής χλωρίνης αλλά και στο ίδιο το ηλεκτρόδιο, λόγω διάβρωσης. Παρόλα αυτά, το υλικό επιδεικνύει σταθερότητα. Ειδικότερα, σημειώνεται ότι όσα δοκίμια χρησιμοποιήθηκαν επανειλημμένα σε πειράματα, ακόμη και με συχνές εναλλαγές ανοδικής και καθοδικής λειτουργίας, δεν εμφάνισαν οπτικά κάποια υποβάθμιση, είτε χρωματική, είτε διάβρωση.

## 5.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Για μια πληρέστερη εικόνα της πραγματικότητας, μπορούν να μελετηθούν περαιτέρω:

- Διάβρωση ηλεκτροδίου HSCI σε κανονική και εφεδρική λειτουργία
- Προσομοίωση κίνησης ρευστού
- Μοντελοποίηση κίνησης ρευστού ως κύμα
- Επίδραση της μεταβολής του pH στην άνοδο και την κάθοδο
- Αντιδράσεις στον κύριο όγκο της θάλασσας



# Βιβλιογραφία

- [1] C. K. Kim, V. K. Sood, G. S. Jang, S. J. Lim, and S. J. Lee. *HVDC Transmission: Power Conversion Applications in Power Systems*. Wiley, 2009.
- [2] M. A. Laughton and D. J. Warne. *Electrical Engineer's Reference Book*. Newnes, sixteenth edition, 2003.
- [3] S. J. Sutton, P. L. Lewin, and S. G. Swingler. Review of global HVDC subsea cable projects and the application of sea electrodes. *Electrical Power and Energy Systems*, 87:121–135, 2017.
- [4] M. P. Bahrman and B. K. Johnson. The ABCs of HVDC Transmission Technologies. *IEEE Power and Energy Magazine*, 5:32–44, 2007.
- [5] S. J. Sutton, P. L. Lewin, and S. G. Swingler. Use of sea electrode systems in HVDC subsea cable systems, 2017.
- [6] P. Girdinio, P. Molino, M. Nervi, M. Rossi, A. Bertani, and S. Malgarotti. Technical and compatibility issues in the design of HVDC sea electrodes. In *International Symposium on Electromagnetic Compatibility - EMC EUROPE*, 2012.
- [7] CIGRE (International Council on Large Electric Systems). General guidelines for HVDC electrode design. Technical report, CIGRE, 2017.
- [8] Nalcor Energy. Muskrat falls project-CE-12-DC1500-electrode review confirmation of type and site selection. Technical report, Hatch Ltd, 2010.
- [9] P. Molino, M. Nervi, M. Rossi, S. Malgarotti, and A. Odasso. Concept Design and Development of a Module for the Construction of Reversible HVDC Submarine Deep-Water Sea Electrodes. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 32:1682–1687, 2017.

- [10] K. Tykeson, A. Nyman, and H. Carlsson. Environmental and geographical aspects in HVdc electrode design. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 11:1948–1954, 1996.
- [11] Metaltech Services Ltd. Metallurgical development and product evaluation of high silicon cast iron tube anodes. Technical report, Specialist Castings Ltd, 2017.
- [12] M. Pompili and B. A. Cauzillo. Innovative Electrodes for HVDC Submarine Cables. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 31:1948–1954, 2016.
- [13] Specialist Castings Ltd. High Silicon Cast Iron Anode. Technical report, Specialist Castings Ltd.
- [14] M. Pompili, B. A. Cauzillo, L. Calcara, A. Codino, and S. Sangiovanni. Steel reinforced concrete electrodes for HVDC submarine cables. *Electric Power Systems Research*, 163:524–531, 2018.
- [15] M. Stawarz, W. Kajzer, and M. Dojka. Physicochemical Properties of Silicon Cast Iron. *Archives of Foundry Engineering*, 17:101–106, 2017.
- [16] H. Bohnes and D. Funk. *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*, chapter 7 - Impressed Current Anodes. Gulf Professional Publishing, 1997.
- [17] NACE Task Group T-2B-4. Use of High Silicon Cast Iron for Anodes, fourth interim report. Technical report, NACE (National Association of Corrosion Engineers), 1960.
- [18] H. M. Shalaby, S. Attari, W. T. Riad, and V. K. Gouda. Erosion-Corrosion Behavior of Some Cast Alloys in Seawater. *Corrosion Science*, 48:206–217, 1992.
- [19] *Guide to atmospheric testing in confined spaces*.
- [20] H. Le, Y. Liu, and M. S. Mannan. Lower Flammability Limits of Hydrogen and Light Hydrocarbons at Subatmospheric Pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52:1372–1378, 2013.
- [21] F. A. Cotton and G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley, fourth edition, 1980.



- [22] H. Vogt, J. Balej, J. E. Bennett, P. Wintzer, S. A. Sheikh, and P. Gallone. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, chapter Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids. Wiley, 2010.
- [23] D. M. Desiderio and N. M. M. Nibbering. *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. Wiley, fifth edition, 2010.
- [24] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea. *Electrochemical Systems*. Wiley Interscience, third edition, 2004.
- [25] J. Koryta, J. Dvořák, and L. Kavan. *Principles of Electrochemistry*. Wiley, second edition, 1993.
- [26] M. Marzinotto, G. Mazzanti, and M. Nervi. Ground/sea return with electrode systems for HVDC transmission. *Electrical Power and Energy Systems*, 100:222–230, 2018.
- [27] Δ. Καλογεροπούλου. Μοντελοποίηση και Υπολογιστική Μελέτη Αντιδραστήρων Χλωρίωσης Βασισμένων σε Διατάξεις Διπολικών Ηλεκτροδίων. Master's thesis, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2017.
- [28] Α. Καραντώνης. *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας*. Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα, 2015.
- [29] IEC (International Electrotechnical Commission). Design of earth electrode stations for high-voltage direct current (HVDC) links - general guidelines. Technical report, IEC, 2013.